

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

И. Н. Ахвердов
д-р техн. наук, проф.

О С Н О В Ы Ф И З И К И Б Е Т О Н А



МОСКВА
СТРОЙИЗДАТ
1981

А х в е р д о в И. Н. Основы физики бетона. — М.: Стройиздат, 1981 — 464 с. ил.

В книге обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований ряда закономерностей, лежащих в основе становления структуры, механических и деформационных свойств бетонной смеси и бетона на плотных и пористых заполнителях. Показано, что для раскрытия физической сущности явлений и процессов, обуславливающих формирование структуры и свойств бетона, могут быть привлечены теоретические положения фундаментальных и прикладных материаловедческих наук. Приведены аналитические зависимости, позволяющие расчетным путем качественно и количественно оценить физико-механические и деформационные характеристики бетона, учитывающие его структурные и технологические особенности при различных напряженных состояниях.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских и проектных организаций.

Табл. 49, рис. 143, список лит. 167 назв.

Печатается по решению секции литературы по технологии строительных материалов редакционного совета Стройиздата.

Рецензент: д. т. н., проф. Иванов Ф. М. (НИИЖБ Госстроя СССР).

Иосиф Николаевич Ахвердов

ОСНОВЫ ФИЗИКИ БЕТОНА

Редакция литературы по строительным материалам
и конструкциям

Зав. редакцией П. И. Филимонов

Редактор М. С. Тютюник

Внешнее оформление А. А. Бекназарова

Технический редактор В. Д. Павлова

Корректоры О. В. Стигнеева, В. И. Галюзова

ИБ № 2927

Сдано в набор 21.01.81. Подписано в печать 18.05.81. Формат 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 24,36. Уч.-изд. л. 25,22. Тираж 6000 экз. Изд. № AVIII-3594. Зак. № 634. Цена 1 р. 80 к.

Стройиздат, 101442, Москва, Каляевская, 23а

Владимирская типография «Союзполиграфпрома»
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли
600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7

А- 30209—221 107—81. 3203000000
047(01)—81

© Стройиздат, 1981

ВВЕДЕНИЕ

В решении программных задач, определенных XXVI съездом КПСС, значительная роль во всех ведущих отраслях народного хозяйства страны отведена науке, призванной усилить внимание к техническому совершенствованию производства и, в частности, к созданию прогрессивных технологий в строительной индустрии при оптимальных расходах материальных и энергетических средств.

Ускорение технического прогресса в указанной отрасли может быть достигнуто в результате практической реализации глубоких теоретических разработок, доведенных до инженерных решений. Это же относится к технологии бетона в связи с необходимостью значительного улучшения его физико-механических свойств и снижения материалоемкости железобетонных конструкций.

Преимущества бетона перед другими материалами способствовали быстрому и широкому его применению в мировой строительной практике еще до того, как важнейшие технологические особенности и технические качества бетона были надлежащим образом изучены.

Сложность процессов, обуславливающих формирование структуры бетона и его физико-механических свойств, предопределили в основном эмпирический характер развития науки о бетоне. На определенном этапе этот метод познания был единственно возможным и позволил накопить обширные экспериментальные данные для инженерной практики. Главный недостаток эмпирического метода заключается в его оторванности от фундаментальных наук, а это приводит к тому, что исследования в каждой конкретной области проводятся без учета физических свойств твердого тела. Существует даже представление о том, что исследования по бетону должны быть отнесены к обособленной от других наук области. Исследования по бетону могут претерпеть коренные качественные изменения при глубоком изучении природы внутренних сил взаимодействия, механизма их проявления при различных напряженных состояниях и условиях тепло- и массопереноса. При решении научных вопросов в таком плане необходимо руководствоваться гносеологическими концепциями современной физики, сформулированными в принципах соответствия и дополнительности [123].

Современной основой материаловедения является физика твердого тела, которая обязана своими успехами развитию квантовой механики, т. е. атомной теории, позволившей раскрыть природу сил связей в кристаллических решетках различных материалов, объяснить механизм их деформирования и разрушения, а также другие явления и свойства.

В методологическом отношении физика твердого тела разработана для однородных (идеальных и структурно-совершенных) материалов, как то: чистые металлы, полупроводники и т. п., поэтому на такой структурно-неоднородный материал, каким является бетон, теоретические положения физики твердого тела не могут быть полностью распространены. Учитывая, однако, что независимо от вида материалов всем им присущи общие свойства, привлечение отдельных теоретических положений физики твердого тела может оказаться весьма плодотворным в основном при обобщении результатов исследований, касающихся структурообразования и деформирования бетона под влиянием внутренних и внешних силовых полей.

Пока еще наука о бетоне представлена его технологией, разработаны также отдельные аспекты теории деформации и прочности бетона. Работы в этом направлении были начаты давно, однако они еще должным образом не обобщены и научно не обоснованы.

Настало время сформулировать задачи каждого из этих двух взаимосвязанных направлений. Все, что относится к процессам структурообразования материала, оценке его свойств, изучается физикой бетона, поскольку она отвечает на вопрос: какие явления происходят в бетоне при становлении и разрушении его внутренних связей. В свою очередь технология бетона отвечает на вопросы: как подобрать состав бетона и отформовать из него изделие, чтобы оно соответствовало заданным техническим целям.

Очевидно, что технология бетона является в некотором отношении производной от физики бетона, так как в задачу последней входят раскрытие и описание процессов и явлений, ведущих к формированию именно тех свойств материала, на основе которых создается технология.

Провести вполне четкую грань между ними строго говоря нельзя, так как в определенных точках они со-

прикасаются. Однако в методологическом отношении освещение вопросов физики бетона должно предшествовать его технологии. Такая именно взаимосвязь и показана в настоящей работе.

По аналогии с физикой металла физика бетона (бетонovedение) может рассматриваться как составная часть науки о материалах, базирующаяся на общих представлениях теории твердого тела, теории упругости и пластичности, коллоидной и физической химии, реологии вязкопластичных систем, а также других прикладных наук. Отсюда следует, что в физике бетона должны быть рассмотрены преимущественно теоретические положения, поскольку область применения их гораздо шире, чем факты, на основании которых они возникли и для объяснения которых созданы. Практическое значение физики бетона состоит в том, чтобы предрешать дальнейшее развитие технологии на более высоком научно-техническом уровне.

Первые попытки подвести под технологию бетона фундаментальную научную основу были в разное время предприняты в Советском Союзе — В. В. Михайловым, Б. Г. Скрамтаевым, П. А. Ребиндером, А. Е. Десовым, Н. А. Мощанским, С. В. Шестоперовым, И. Н. Ахвердовым; во Франции — Р. Фере, Е. Фрейсине и Р. Лермитом; в США — Т. Пауэрсом; в Великобритании — А. Невиллем; в ЧССР — С. Бехине и Ю. Сторком.

Работы указанных исследователей способствовали выбору общего научного направления и формированию теоретических представлений о структуре и свойствах бетона, получивших свое развитие в данном труде.

Значительное влияние на определение круга вопросов, рассмотренных в книге, и методологию их решения оказали также многочисленные работы советских и зарубежных исследователей, перечислить которые крайне трудно. Из числа таких работ отечественных ученых в первую очередь следует назвать монографии и статьи И. П. Александрина, С. В. Александровского, Ю. М. Баженова, О. Я. Берга, А. В. Волженского, А. А. Гвоздева, О. А. Гершберга, Г. И. Горчакова, К. С. Завриева, И. А. Иванова, Ф. М. Иванова, Г. З. Лохвицкого, В. М. Москвина, Н. А. Мощанского, Е. Э. Михельсона, О. Д. Мchedлова-Петросяна, Н. А. Попова, А. Е. Саталкина, М. З. Симонова, В. В. Стольников, И. М. Френке-

ля, Г. Д. Цискрели, А. Е. Шейкина, Ю. Я. Штаермана, В. Н. Юнга.

Значительное место отведено в книге процессам, ведущим к зарождению и становлению структуры цементного геля* как на стадии вязкопластического состояния, так и при превращении в твердое тело. Здесь показано, что вода наравне с цементом является таким же химически активным компонентом, свойства которого существенно изменяются под влиянием поверхностно-активных сил и двойного электрического слоя на границе раздела твердой и жидкой фаз. Возникающие при этом силы между частицами цемента обуславливают формирование коагуляционной структуры цементного геля, наделенного явно выраженными реологическими свойствами, способностью претерпевать обратимые тиксотропные превращения и уплотняться под влиянием механических воздействий, а также самопроизвольно упрочняться по мере возникновения ионных связей в период образования центров кристаллизации.

Определено, что наиболее активными областями образования новых фаз являются сольватные оболочки, и в основе формирования кристаллогидратной структуры цементного камня лежат электронно-ионные обменные процессы между продуктами диссоциации минералов цемента и диполями молекулы воды. В свете этих представлений рассмотрены вопросы, относящиеся к кинетике упрочнения кристаллогидратной структуры цементного камня в нормально-влажностных условиях и при замораживании в период формирования коагуляционной структуры цементного геля.

При изложении указанных вопросов использованы современные представления о кристаллических структурах и типах связей в них, дипольной структуре воды и адсорбционных процессах, без которых не может быть построена теория структурообразования цементного камня [141].

Реологические и прочие свойства бетонной смеси, прочность и деформации бетона зависят в значительной степени от вида, крупности и формы песка и щебня (гравия), плотности упаковки их в единице объема, водопо-

* В соответствии с общепринятой терминологией, концентрированные структурированные системы с присущими им обратимыми тиксотропными и прочими свойствами называются гелями, а не «тестом», как это принято в настоящее время в технологии бетона.

требности и т. п. В связи с этим в книге приведены физические свойства заполнителей, влияющие на технологические параметры бетонной смеси. Кроме этого, рассмотрены различные способы воздействия на бетонную смесь, в том числе влияние модификаторов (полимеров и химических добавок), способствующих не только интенсификации ионообменного процесса, но и усилению реакционной способности цемента и воды на стадии формирования структуры цементного геля. В результате при указанных проявлениях затраченная энергия трансформируется в энергию связи между кристаллогидратными образованиями, обеспечивая высокую плотность и прочность бетона.

Последняя глава, посвященная физико-механическим свойствам бетона, основана на теоретических представлениях и экспериментальных данных, позволивших получить физически обоснованные формулы для оценки прочности, модуля упругости, трещиностойкости, деформаций усадки и ползучести бетона.

В книге приводится не только качественный анализ рассмотренных вопросов; в ней даются аналитические зависимости, позволяющие рассчитать количественные характеристики технологических параметров бетонной смеси и свойств бетона.

Далеко не все вопросы, относящиеся к физике бетона, нашли свое отражение в работе, и имеющиеся пробелы в ней могут быть восполнены по мере развития исследований в указанном научном направлении. Автор далек от мысли, что его труд лишен недостатков: напротив, отдельные научные концепции могут быть дискуссионными, требующими дополнительных экспериментальных подтверждений. Однако представляется, что и при этом книга может быть полезной, стимулируя зарождение новых научных идей и постановку соответствующих исследований.

Автор выражает свою искреннюю благодарность рецензенту книги профессору, доктору технических наук Ф. М. Иванову за ценные советы и рекомендации, учтенные при окончательной подготовке рукописи к изданию.

Глава 1

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

1.1. СТРУКТУРА И СИЛЫ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

У многих материалов кристаллические структуры сравнительно просты и некоторые из них могут быть построены в виде стопки из двухмерных плотно упакованных гексагональных систем [82, 131]. Они могут быть образованы при складывании в простой последовательности плотноупакованных плоскостей, попарно соприкасающихся одна с другой таким образом, чтобы каждый атом одной плоскости помещался в углублении между тремя атомами соседней плоскости. Геометрия двух таких плоскостей показана на рис. 1.1, а. Здесь светлые кружки изображают атомы в одной плотноупакованной плоскости A ; прилегающая к ней плоскость B помечена заштрихованными кружками.

Плоскость B можно расположить либо как это показано на рисунке или же так, чтобы атомы помещались в углублениях C . При любом способе укладки каждый атом второй плоскости соприкасается с тремя атомами первой плоскости, и наоборот. Относительное расположение атомов в кристалле с гексагонально плотной упаковкой их показано на рис. 1.1, б (схема выполнена таким образом, чтобы передние атомы не закрывали расположенные позади них). Атомы в такой структуре расположены наиболее компактно в пространстве, при этом каждый из них окружен 12-ю ближайшими соседними атомами: 6 — находятся в той же плоскости и по 3 атома — в верхней и нижней плоскостях (рис. 1.2, а). Расстояние a между центрами соседних атомов определяет атомный диаметр.

Подобная кристаллическая структура получается, если первые две плотноупакованные плоскости располагаются в последовательности AB , третья смещена по отношению к двум другим A и B в положение C , а четвертая плоскость занимает положение A . В элементарной ячейке этой кристаллической структуры атомы занимают все вершины куба и центр каждой грани (рис. 1.1, б), поэтому такое расположение называется гранецентрирован-

ной кубической структурой; она также является плотноупакованной, поскольку каждый атом имеет 12 ближайших соседей, соприкасающихся один с другим вдоль диагоналей граней (рис. 1.2, б).

Методы укладки, приводящие к образованию гексагональных плотноупакованных и гранецентрированных кубических структур исчерпывают все простейшие способы построения структур кристаллов. Если бы межатомные силы действовали только между ближайшими соседями, то рассмотренные две конфигурации кристаллических решеток были равнозначны. Однако взаимодействие соседей, следующих за ближайшими, отличает

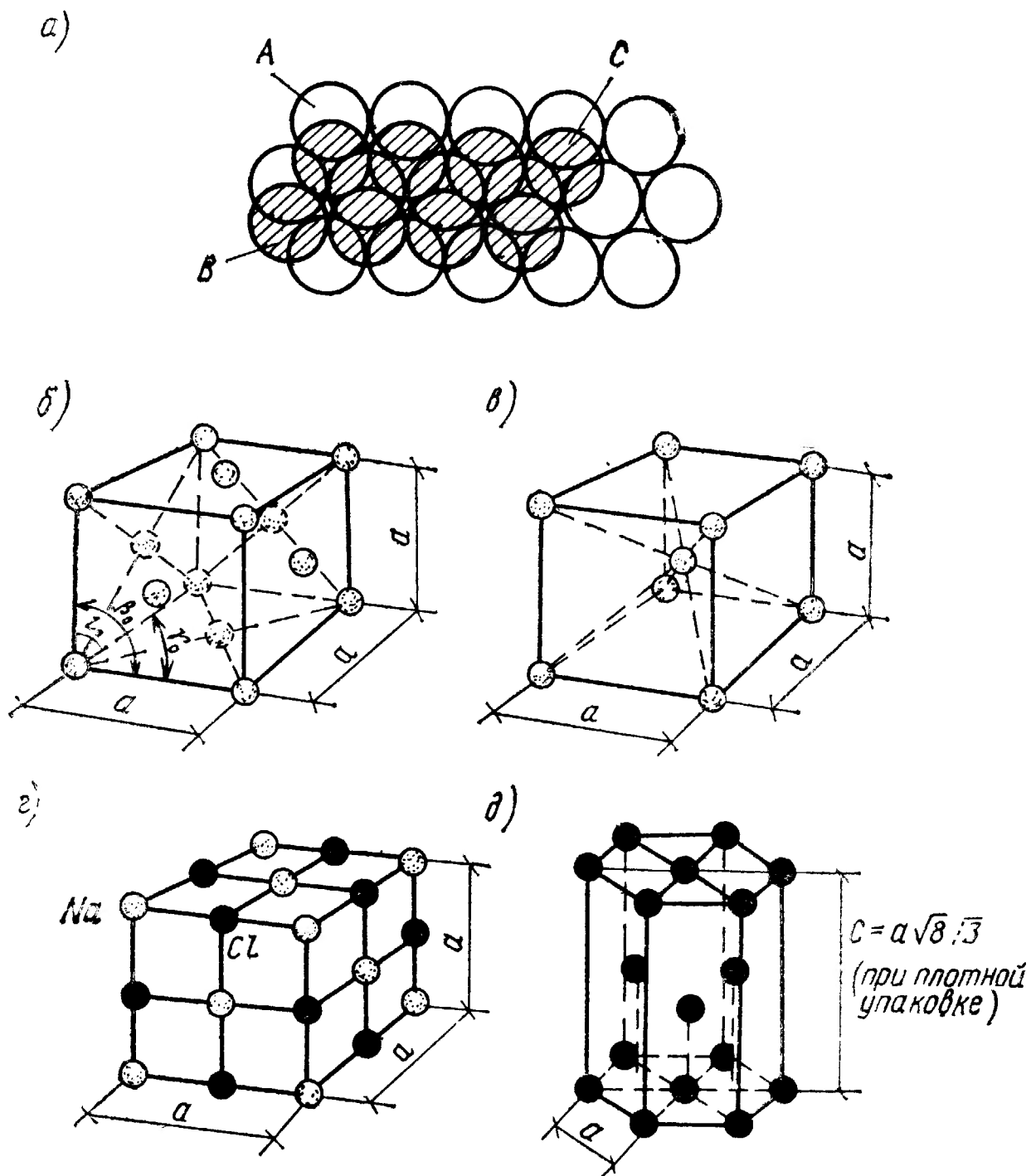


Рис. 1.1. Наиболее часто встречающиеся элементарные ячейки кристаллов

а — укладка плотноупакованных плоскостей для получения кристаллической структуры типа гексагональной плотноупакованной; *б* — гранецентрированная кубическая; *в* — объемно-центрированная кубическая; *г* — решетка NaCl; *д* — гексагональная плотноупакованная

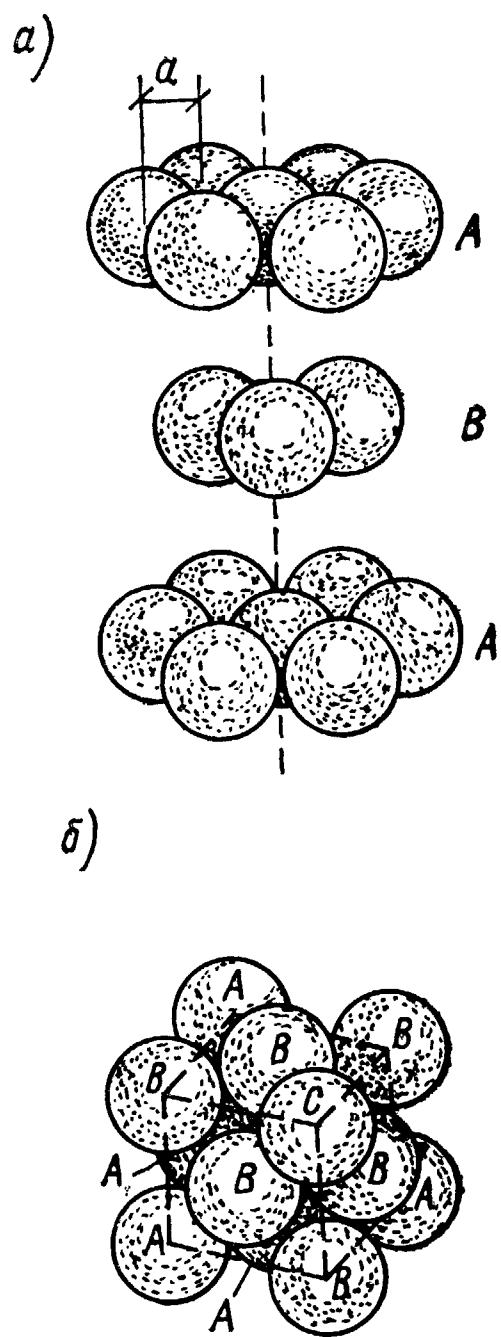


Рис. 1.2. Расположение плоскостей из плотноупакованных шаров

a — при укладке атомов непосредственно друг над другом; *б* — когда соблюдается последовательность *АВСАВСА* (гранецентрированная кубическая структура)

ких комбинированных структурах одна решетка помещается внутри другой. Примером комбинированной структуры может служить структура кристалла каменной соли NaCl , по типу которой кристаллизуются CaO и MgO (рис. 1.1, *г*).

В обоих случаях элементарная ячейка состоит из двух гранецентрированных кубических подрешеток со стороной $4,797 \text{ \AA}$ для CaO и $4,203 \text{ \AA}$ для MgO . Каждый атом Ca и Mg окружен шестью атомами кислорода, сгруппированными в правильный октаэдр. Атомы кислорода (белые кружки) соприкасаются, а атомы магния располагаются в промежутках между ними. Ионный радиус атома кальция значительно больше, чем радиус

гранецентрированную кубическую от гексагональной плотноупакованной структуры. В связи с этим первая имеет четыре семейства плотноупакованных плоскостей, а вторая — только одно семейство, что обуславливает дополнительную возможность для проявления пластической деформации.

В природе встречается немало элементов, структуры которых не образуются из плотноупакованных плоскостей. К числу таких относится объемно-центрированная кубическая структура, в которой элементарная ячейка имеет вид куба с атомами в каждой вершине и центре куба. Такая структура не имеет плотной упаковки, так как каждый атом окружен только семью соседями, и соприкасаются они вдоль диагоналей куба (рис. 1.1, *в*). Обычно ряд элементов и все химические соединения, в том числе и клинкерные минералы, имеют структуры, отличающиеся от приведенных, и некоторые из них представляют собой комбинации или составные части одной из основных кубических структур. В та-

атома магния, и в решетке CaO атомы кислорода отодвинуты один от другого, поэтому структура CaO значительно менее устойчива, чем структура MgO , что в свою очередь объясняет различную скорость гидратации обоих окислов в сильно обожженном состоянии. Классификация кристаллов по виду структур дает представление об их геометрическом строении, при этом не затрагивается вопрос о природе сил, удерживающих атомы (ионы или молекулы) в элементарных ячейках кристаллической решетки.

Если в углах кристаллической решетки ионы расположены так, что силы кулоновского притяжения одного знака больше, чем силы отталкивания, кристаллы называются ионными. Такая связь (ее еще называют полярной, электровалентной, гетерополярной) обусловлена в основном электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов. Большинство диэлектриков относится к классу ионных кристаллов; это главным образом неорганические соединения, поэтому для них характерна вполне определенная химическая формула. Любой ионный кристалл по своей структуре представляет собой систему с правильно чередующимся расположением положительных и отрицательных ионов, между которыми действуют силы притяжения и отталкивания. Равновесие этих сил определяет фактически существующие в кристалле межионные расстояния. Силы притяжения между ионами — это кулоновские силы, а силы, не позволяющие кристаллу превратиться в комок из слипшихся ионов, — это силы отталкивания, действующие между электронными оболочками.

Типичными ионными кристаллами являются NaCl , CaO и MgO . Атомы Na , Ca и Mg несут положительный, а атомы Cl и кислорода — отрицательный заряды. Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора окружают шесть ионов натрия. В свою очередь ионы кальция и магния окружены шестью ионами кислорода, а каждый ион кислорода окружен в соответствующих соединениях шестью ионами кальция и магния. Следовательно, каждый из этих элементов оттолкнул своих соседей и притянул к себе ионы другого элемента, т. е. проявилось действие известного закона: разноименные электрические заряды притягиваются, а одноименные — отталкиваются. Следовательно, кристаллы NaCl , CaO , MgO «держатся» электрическими силами

притяжения между положительно и отрицательно заряженными ионами.

Кристаллы многих веществ, особенно тех, которые называются «солями», скрепляются такими же ионными связями, как поваренная соль и соединения CaO и MgO , поэтому все они относятся к ионным кристаллам. Ионные связи обнаруживают лишь в кристаллах, содержащих атомы по крайней мере двух различных элементов, которые способны образовать противоположно заряженные ионы. Количество ионов противоположного знака, составляющих ближайшее окружение данного иона в кристалле, определяет координационное число, значение которого вычисляется по отношению радиусов ионов противоположного знака. Чем ближе это отношение к единице, тем больше координационное число K_0 [38].

$$\text{Например, для NaCl: } r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}; r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}, \\ \frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0,54 \text{ и } K_0 = 6.$$

В таком кристалле не представляется вероятным выделить какую-либо пару ионов (молекулу), более тесно взаимосвязанных, чем с другими соседями, поэтому в кристаллах такого типа (например, NaCl) не существует изолированной пары ионов, которую можно отождествить с молекулой данного соединения (молекулой NaCl). Следовательно, весь монокристалл ионного соединения можно рассматривать как гигантскую молекулу, в которой каждый ион испытывает значительное воздействие со стороны всех остальных ионов. При растворении в воде такой кристалл диссоциирует на ионы, а при испарении воды — на молекулы.

При низких температурах ионные кристаллы характеризуются малой электропроводностью, а при высоких температурах — хорошей ионной проводимостью и сильным инфракрасным поглощением. Чем больше валентность (способность атома соединяться с точно определенным числом атомов других элементов) и меньше сумма радиусов ионов, тем значительнее в ионных кристаллах одинаковой структуры силы взаимодействия между противоположно заряженными ионами. В прямой связи с этим находятся твердость, температура плавления и растворимость кристалла.

При возникновении ионных связей образуются двух-полюсные молекулы, так называемые диполи. Этот вид связи характерен для соединений металлов с неметаллами, металлов с ОН или с кислотными остатками, в которых атомы металлов становятся положительно заряженными катионами.

В атомных кристаллах атомы в углах кристаллической решетки взаимодействуют со своими ближайшими соседями посредством ковалентной (гомеополярной) химической связи, которая возникает между одинаковыми атомами при образовании общей пары валентных электронов по одному от каждого атома (например, в молекулах H_2 , N_2 , O_2 и т. п.).

В основе ковалентной связи лежит обменное взаимодействие, возникающее, например, между протонами или между нейтронами при сближении их до расстояния, когда в атомном ядре может происходить существенное перекрытие волновых функций этих элементарных частиц. Ковалентная связь может быть не только между одинаковыми атомами, но и между атомами различных элементов. Как правило, атомы элементов I и VII группы периодической системы Д. И. Менделеева имеют тенденцию к ионной связи, а атомы из средних групп (C, Si, Ge) проявляют большую склонность к ковалентной связи.

При разрушении ковалентной связи (плавление или растворение атомного кристалла) никогда не возникают ионы; в расплаве или растворе обнаруживаются электрически нейтральные атомы или молекулы. В этом заключается коренное отличие ионного кристалла от атомного. Ковалентная (химическая) связь очень прочна, поэтому атомные кристаллы характеризуются большой твердостью, высокой температурой плавления и малой летучестью (например, графит, алмаз и т. п.).

Молекулярные кристаллы представляют собой достаточно сложную систему из взаимодействующих, плотноупакованных, устойчивых молекул, расположенных в узлах кристаллической решетки. В таких кристаллах молекулы сохраняют свою индивидуальность в газообразной, жидкой и твердой фазах (H_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 , CaO, H_2O и т. п.) и удерживаются в узлах решетки сравнительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, возникающими при взаимодействии между молекулярными диполями (см. поляризационные силы). Различают три вида взаи-

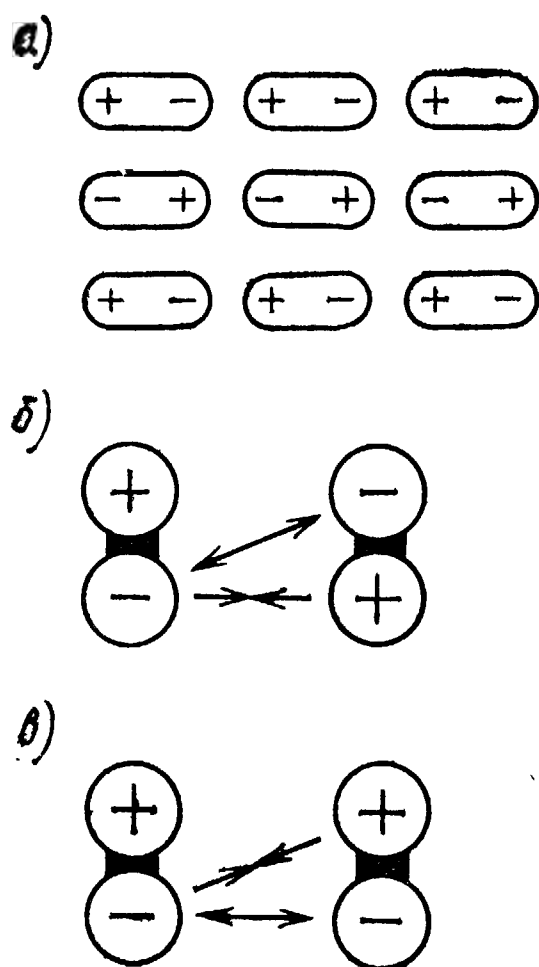


Рис. 1.3. Схемы взаимодействия электрических диполей

а — ориентационное расположение полярных молекул; *б* — расположение при притяжении; *в* — расположение при отталкивании

модействия молекул, связанных с силами Ван-дер-Ваальса.

А. Молекулы данного вещества являются электрическими жесткими диполями, когда силы электростатического взаимодействия между диполями стремятся расположить молекулу так, чтобы достигалась минимальная потенциальная энергия системы (рис. 1.3, *а*). Этому случаю соответствует ориентационный тип взаимодействия полярных молекул. При тепловом движении молекул нарушается их упорядоченное взаиморасположение, а поэтому энергия ориентационного взаимодействия снижается с повышением температуры.

Б. При высокой поляризации неполярных молекул у них может возникнуть индуцированный электрический момент под влиянием внешнего электрического поля.

В связи с этим при сближении такие диполи взаимодействуют друг с другом так же, как и жесткие диполи. Этот вид взаимодействия называется поляризационным и энергия его не зависит от изменения температуры.

В. Третий вид связи между нейтральными молекулами может создаваться при возникновении так называемых дисперсионных сил. Этот вид взаимодействия возможен, когда два однородных атома находятся достаточно близко друг к другу и расстояние между ними значительно больше того, при котором перекрываются электронные облака и возникают ощутимые силы обменного взаимодействия. Рассмотрим это на примере двух атомов водорода. Известно, что в атоме водорода система протон—электрон в отдельные моменты обладает мгновенным (флуктуирующим) дипольным моментом, равным произведению заряда электрона на радиус его орбиты. Если в двух близко расположенных атомах водорода (рис. 1.3, *а*) электроны движутся синхронно и мгновенные значения дипольных моментов

совпадают по направлению, то между этими электрически нейтральными атомами возникает сила притяжения (рис. 1.3, б). Если же мгновенные дипольные моменты атома противоположны — произойдет их отталкивание (рис. 1.3, в). Энергетически более положительной является ситуация, соответствующая возникновению сил притяжения.

В молекулярных кристаллах могут одновременно проявляться все три вида взаимодействия, однако большая доля энергии приходится на ориентационный и дисперсионный эффекты и меньшая — на индукционный. Сила Ван-дер-Ваальса определяет наиболее универсальную связь — она возникает между частицами твердых тел и является более короткодействующей, чем кулоновская сила, пропорциональная r^{-2} , в то время, как первая пропорциональна r^{-7} . Действие сил Ван-дер-Ваальса как бы «маскируется» на фоне других сил, в том числе и ионных, поэтому молекулярные связи четко проявляются лишь в тех случаях, когда они возникают между нейтральными атомами и молекулами. Эти связи легко разрушаются тепловым движением и механическим воздействием. Молекулярные кристаллы легко плавки при очень низких температурах.

Каждый из рассмотренных видов связи только в редких случаях встречается в чистом виде; обычно связь атомов в твердом теле представляет собой комбинацию различных типов связи. Например, в межатомном притяжении почти всегда какое-то влияние оказывают силы Ван-дер-Ваальса. Только во взаимодействии атомов водорода, не имеющих внутренних электронов, силы притяжения Ван-дер-Ваальса отсутствуют; в этом случае силы притяжения создаются флуктуирующими дипольными моментами молекулы водорода, которые при низких температурах связывают их как в жидком, так и в твердом состоянии (сухой лед).

Гораздо более важное значение, чем ван-дер-ваальсово притяжение, имеют ионные и ковалентные взаимодействия. При ковалентной связи между атомами двух различных элементов электроны могут находиться большую часть времени ближе к одному атому, чем к другому, принося тем самым «ионный вклад» в ковалентную связь. Переход от ионной к ковалентной связи между атомами ряда элементов периодической таблицы может происходить при наличии электростатических сил.

1.2. МИКРОСТРУКТУРА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Цементный клинкер с высоким КН при правильном обжиге хорошо подготовленной и тщательно перемешанной до полной однородности сырьевой смеси содержит следующие главные соединения: трехкальциевый алюминат — C_3A ; алюмоферрит кальция — C_4A ; трехкальциевый силикат C_3S ; двухкальциевый силикат — C_2S и, наконец, магнезию — MgO , частично находящуюся в твердом растворе в застывших плавнях, частично выделяющуюся из них в форме мелких кристаллов периклаза. Кроме перечисленных соединений заводской клинкер содержит в незначительных и непостоянных количествах сульфаты кальция и щелочных окисей, двуокись титана, окислы марганца, фосфаты. Общее содержание всех этих побочных соединений редко превышает 2%. Рассмотрим в последовательном порядке микроструктуры составляющих клинкерных минералов [41, 80, 86].

Окись кальция CaO является окислом щелочноземельного металла Ca , имеющим порядковый номер 20. В чистом виде ядро атома кальция защищено облаками 20 электронов. Кристаллическая решетка этого металла состоит из отдельных атомов, представляющих собой точечные положительные заряды, погруженные в отрицательно заряженное электронное облако. Внешне кристаллическая решетка Ca электронейтральна, но она крайне неустойчива. Атом Ca легко теряет два электрона своего высшего уровня и, приближаясь к энергетической конфигурации ближайшего благородного газа — аргона, превращается в двухвалентный ион Ca^{++} .

В этом виде кальций входит во все химические соединения.

Как уже было отмечено, Ca^{++} входит в соединение с атомом кислорода, отдавая последнему свои два электрона, которые приближают энергетическую конфигурацию атома кислорода к ближайшему благородному газу — неону. Создаваемая таким образом прочная связь, определяется преимущественно ионным взаимодействием. Окись кальция представляет собой кристалл с решеткой ромбоэдра, в углах которого располагаются экспонированные ионы Ca^{++} . Кристаллическая решетка

СаО заряжена положительно и в различных сложных соединениях она представляет собой катион.

При взаимодействии кремния с кислородом к двум его атомам переходят все четыре электрона третьего энергетического уровня (третьей электронной орбиты) атома кремния. В результате создается прочная связь, определяемая преимущественно ионным взаимодействием атомов. При заполнении потенциальных «дырок» атомов кислорода и переходе электрона с высшего энергетического уровня на низший образуется избыток энергии, который расходуется в основном на приведение электронов в возбужденное состояние. Для взаимодействия атома кремния с атомом кислорода необходимо предварительно сильно их нагреть. Под влиянием тепловой энергии возбуждения атом кремния переводится в валентное состояние, и поэтому Si выделяет вследствие химической реакции еще бо́льшую энергию.

Кристалл SiO_2 имеет тетраэдрическую решетку, в которой кремний расположен в центре тетраэдра, а по углам — четыре атома кислорода. В таком виде SiO_2 входит во все сложные соединения в качестве комплексного аниона в форме цепочек, лент и пространственной сетки.

Оксид алюминия Al_2O_3 является аморфным окислом алюминия Al, имеющего порядковый номер 13, поэтому в чистом виде ядро атома Al защищено облаками 13-ти электронов, из которых один находится на третьем энергетическом уровне. Из атомов Al может создаваться кристаллическая решетка в том случае, если они попарно образуют устойчивые молекулы Al_2 . Это возможно лишь при симметричном взаимном расположении и взаимной связи двух атомов, описываемых симметричными координатными функциями состояния, так как асимметричное состояние, не имея минимума, характеризуется отталкиванием атомов и не ведет к образованию устойчивых соединений. В этом отношении молекула Al_2 имеет некоторую аналогию с молекулой H_2 .

Металлический алюминий — достаточно устойчивое соединение и самопроизвольно нелегко вступает во взаимодействие (несмотря на очень большое сродство с рядом веществ). Объясняется это скомпенсированностью электронов в молекулах Al_2 . В таком нейтральном виде металлический алюминий в соединениях не встречается; в них он фигурирует как трехвалентный ион и

имеет координационное число, равное 6. Отсюда следует, что при соединении с кислородом молекула Al_2 должна быть предварительно разрушена и переведена в ионную валентную форму, при которой атом Al способен прийти в возбужденное состояние. Только в этом случае шесть электронов третьего энергетического уровня молекулы Al_2 могут присоединиться к трем атомам кислорода.

Оксид алюминия относится к типу кристалла гексагональной системы; кристаллическая решетка этого соединения характеризуется отрицательным потенциалом поверхности, т. е. она может участвовать в более сложных соединениях в качестве аниона. В природе Al_2O_3 встречается очень часто в разнообразных соединениях, но нигде металлический Al_2 не может находиться в свободном состоянии, поскольку трехвалентное ионное состояние алюминия соответствует более низкому энергетическому уровню. Подтверждается это в значительной мере процессами, вызывающими окисление металлического алюминия. Имея большое сродство с кислородом, алюминий окисляется на воздухе только с поверхности, и для полного превращения его в оксид алюминия необходимо предварительное прокаливание, после чего алюминий способен гореть ярким белым пламенем, выделяя много тепла. Предварительное прокаливание является тем средством возбуждения, при котором молекула Al_2 переходит в валентное состояние.

В обычных соединениях железо находится в виде двухвалентного или трехвалентного иона. В первой модификации Fe образует с кислородом закись железа FeO , а во второй — оксид железа Fe_2O_3 . В последнем случае молекула Fe_{2n} переходит в возбужденное состояние и отдает свои $2n$ -электронов атомам кислорода. При этом в молекуле Fe_{2n} возникает новая направленная валентность, которая в Fe_2O_3 ничем не насыщена, поэтому такое соединение обладает свободной валентностью. Fe_2O_3 представляет собой кристалл гексагональной системы (безводную окись — гематит).

Главным реагирующим соединением обжигаемого клинкера является $CaCO_3$. Направленная валентная связь кальция с кислородом находится в недеформированном состоянии и кристаллическая структура $CaCO_3$ приобретает устойчивую ромбоэдрическую конфигурацию. Углекислый кальций, находясь в твердом состоянии, превращается в оксид кальция, характеризующуюся

большой пористостью, поскольку при выделении углекислоты объем соединения и расположение в нем молекул CaO не изменяются. Частицы CaO заполняют освободившийся от CO_2 объем аналогичным соединением SiO_2 , обладающим при тех же температурах значительно меньшей подвижностью, чем CO_2 .

Двухкальцевый силикат 2CaOSiO_2 начинает образовываться уже при таких температурах, когда вследствие возросшего вместе с ними колебательного состояния молекул возможен их переход от одной из соприкасающихся молекул к другой. При этом интенсивно выделяется CO_2 , что в основном завершается при 1473 К. Реакция между частицами SiO_2 и CaO идет топохимически в виде обменного процесса, при котором молекула SiO_2 переходит к CaO , занимая освободившееся от CO_2 место; в свою очередь молекула CaO может переходить к SiO_2 . Структурная связь 2CaOSiO_2 во многом напоминает связь CaCO_3 ; она характеризуется симметричностью, взаимодействие определяется обменными силами и частично ионными. Кристаллы 2CaOSiO_2 и CaCO_3 имеют строение ромбоэдра.

Соединения $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{S})$; $2\text{CaOFe}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{F})$ и $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_4\text{AF})$ образуются в твердом состоянии при температуре около 1573 К. При более высокой температуре происходит частичное расплавление на поверхности, сопровождающееся насыщением двухкальцевого силиката окисью кальция. Присоединение третьей молекулы CaO возможно в случае деформации кристаллической решетки и перехода 2CaOSiO_2 в расплав. Образование 3CaOSiO_2 из расплава сопровождается медленной кристаллизацией, однако в иной форме.

Трехкальцевый силикат состоит из мельчайших двухосных кристаллов; он является основной и важнейшей составляющей портландцемента и образуется в форме кристаллов кубической системы настолько мелких, что в большинстве случаев их трудно обнаружить; эти кристаллы имеют вид стеклообразной застывшей массы. В аналогичном состоянии находится C_4AF ; он обволакивает остальные содержащиеся в клинкере соединения.

Как было уже отмечено, кроме перечисленных основных соединений в клинкере присутствуют окись магния (часто встречающаяся в составе исходных материалов), которая после обжига смеси (шлама) остается сво-

бодной в виде кристаллов периклаза или входит в состав браунмиллерита $4\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Остальные вещества: щелочные окислы двуокиси титана, окислы марганца и фосфаты, содержащиеся в клинкере в качестве примесей (до 2% от массы портландцемента), сколько-либо существенно на его свойства не влияют. Все образующиеся в клинкере соединения преимущественно обладают ионной кристаллической структурой и характеризуются высокой адсорбционной способностью, поэтому они легко гидратируются и переходят в раствор.

При размоле клинкера в порошок к нему добавляют гипс в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который из-за высокой температуры клинкера, поступающего в мельницу, переходит в полуводный гипс и частично в растворимую форму ангидрида. При низкой температуре размалываемого клинкера к нему для замедления начала схватывания цементного геля добавляют от 1 до 3% по массе полуводного гипса.

Таким образом, портландцемент содержит самые разнообразные вещества и только добавка — гипс находится в нем в виде самостоятельных частиц.

Портландцемент и цементы, получаемые на основе клинкера, — это тонкоизмельченные, полиминеральные порошки — дисперсные системы, частицы которых (крупностью от нескольких микрон до коллоидных размеров) поражены микротрещинами и дефектами, возникающими при остывании и помоле клинкера в результате значительных объемных напряжений от перепадов температур.

ТАБЛИЦА 1.1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ЦЕМЕНТА, %

Данные ситового анализа	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	п.п.п.
Цемент не просеянный	21,74	3,44	7,56	61,66	3,64	0,58	1,68
Остаток на сите с 4900 отв/см ²	21,58	3,58	7,72	62,13	3,64	0,61	1,04
Остаток на сите с 10 000 отв/см ²	21,76	3,58	7,02	61,91	3,6	0,61	1,22
Прошло через сито с 10 000 отв/см ²	21,6	3,51	6,99	61,56	3,64	0,58	2,6

Химический состав клинкера остается в цементных частицах практически неизменным (табл. 1.1) и вместе с дисперсностью он оказывает большое влияние на формирование и упрочнение структуры цементного геля.

Вследствие своеобразных свойств, приобретаемых твердыми телами при тонком измельчении, частицы цемента адсорбируют на поверхности большое количество молекул газов и частично влагу из воздуха, которые образуют на частицах оболочки и тем самым увеличивают объем, занимаемый ими в насыпном состоянии. Наличие до 7% воздуха (газов) между частицами цементного порошка придает ему рыхлость (сыпучесть), характеризующую пористостью порядка 60—70% и объемной массой 1,1—1,2 т/м³.

В заводских цементах более 60% составляют частицы, проходящие через сито со 10 000 отв/см², при этом в среднем 32% падает на долю фракций 0,5 мкм и менее; 41% — это фракции от 6,3 до 8,3 мкм; 21,5% — фракции от 16 до 25 мкм и 5,5% — фракции от 50 до 60 мкм. Если поместить препараты невысушенного цементного порошка под микроскоп, можно заметить, что мельчайшие фракции не способны существовать самостоятельно (разрозненно) и объединяются в отдельные агрегаты (флокулы) размером 20 мкм и более.

Следовательно, все то, что принято называть цементным порошком, представляет собой полидисперсную некомпенсированную систему, в которой более мелкие частицы, стремясь снизить свой поверхностный потенциал, образуют при взаимном сближении связи за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. Это сопровождается постепенным укрупнением частиц и частичной потерей реакционной способности (активности) цемента.

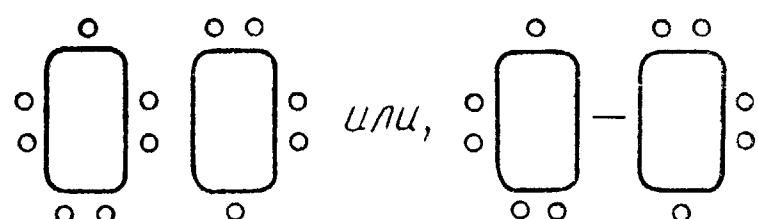
1.3. СТРУКТУРА ВОДЫ

Вода — это весьма активный химический компонент, участвующий вместе с цементом во всех процессах структурообразования цементного геля. От структуры воды зависят ее свойства, проявляющиеся на всех стадиях взаимодействия с портландцементными частицами. Структура воды изучена еще слабо и имеющиеся сведения о ней представляют собой исключительно большое

теоретическое и практическое значение для науки о бетоне.

Молекула H_2 состоит из двух ядер, прочно соединенных двумя электронами, которые движутся концентрически, охватывая оба ядра. Электронную структуру такой молекулы часто изображают условным знаком: $H:H$, где буквы означают ядра, а точки — электроны. Иногда точки заменяют чертой, символизирующей валентную связь, т. е. $H—H$.

Как и молекула водорода, молекула кислорода соединяется только одной валентной связью*:



Следовательно, каждая молекула имеет по два непарных электрона и этим объясняется тот факт, что независимо от агрегатного состояния (в жидком, твердом или газообразном) молекула кислорода обладает очень редким для неметаллов свойством притягиваться магнитом.

Представим себе атом в виде положительно заряженного ядра, окруженного сферическим облаком отрицательного заряда — это облако образовано электронами в атоме. Среднее положение ядра относится лишь к средним значениям координат, скоростей и т. п. и совпадает с центром сферического облака (рис. 1.4, а). Поскольку электроны в атоме находятся в движении и мгновенное положение центра облака отрицательно заряженных электронов может не совпадать в точности с ядром атома (рис. 1.4, б), то в этот момент атом представляет собой электрический диполь. Такое взаимодействие двух электрических диполей можно уподобить взаимодействию двух маленьких магнитов.

В отличие от флуктуирующих диполей, способствующих возникновению ван-дер-ваальсовых сил, моменты индуцированных диполей как бы закреплены вдоль линий, соединяющих ионы. В этом случае говорят, что положительный ион поляризовал отрицательный ион. Другими

* Такими условными знаками принято обозначать только внешние (валентные) электроны, не показывая внутренних связей.

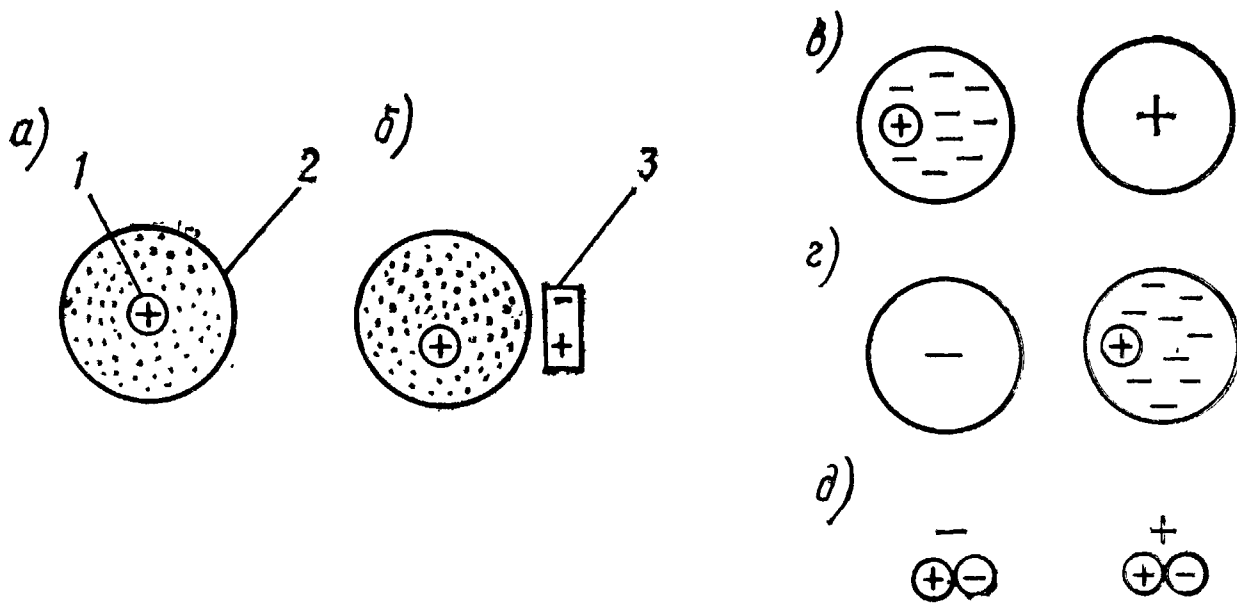


Рис. 1.4. Схема образования дипольного момента

а — ядро атома (1) в центре электронного облака (2) (средняя ситуация); *б* — центр электронного облака смещен относительно атомного ядра (ситуация в большинстве случаев) (3 — диполь); *в* и *г* — два противоположно заряженных иона; *д* — взаимные индуцированные дипольные моменты

словами, электронное облако в целом слегка двигается в направлении положительного иона и в результате отрицательный ион приобретает кроме электрического заряда еще и дипольный момент. Точно так же и отрицательный ион поляризует положительный, отталкивая его электронное облако. На рис. 1.4, *в*, *г*, *д* показано направление индуцированных диполей обоих ионов.

Сопоставляя схемы на рис. 1.4, *в*, *г*, *д* и 1.3, *б*, можно заметить, что сила взаимодействия между индуцированными диполями добавляется к силе электростатического (кулоновского) притяжения между ионами (рис. 1.5, *а*). Положительные ионы могут поляризовать не только отрицательные, но и нейтральные (не взаимодействующие) атомы. В этом случае протон (положительный ион) может тесно сблизить два атома; находясь между ними, протон поляризует оба атома и возникшие индуцированные диполи притягиваются друг к другу (рис. 1.5, *б*). Межатомные силы, соответствующие такому механизму взаимодействия, определяют водородные связи.

Водородная связь определяет форму взаимодействия

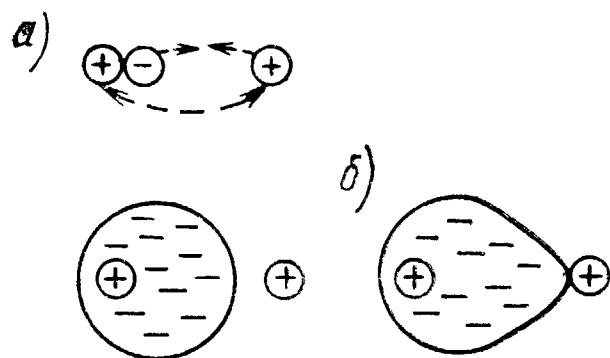


Рис. 1.5. Схема ион-дипольного взаимодействия

а — атомный диполь (электронное облако смещено направо) взаимодействует с соседним положительным ионом; *б* — положительный ион водорода (протон) индуцирует диполь на соседнем атоме (слева)

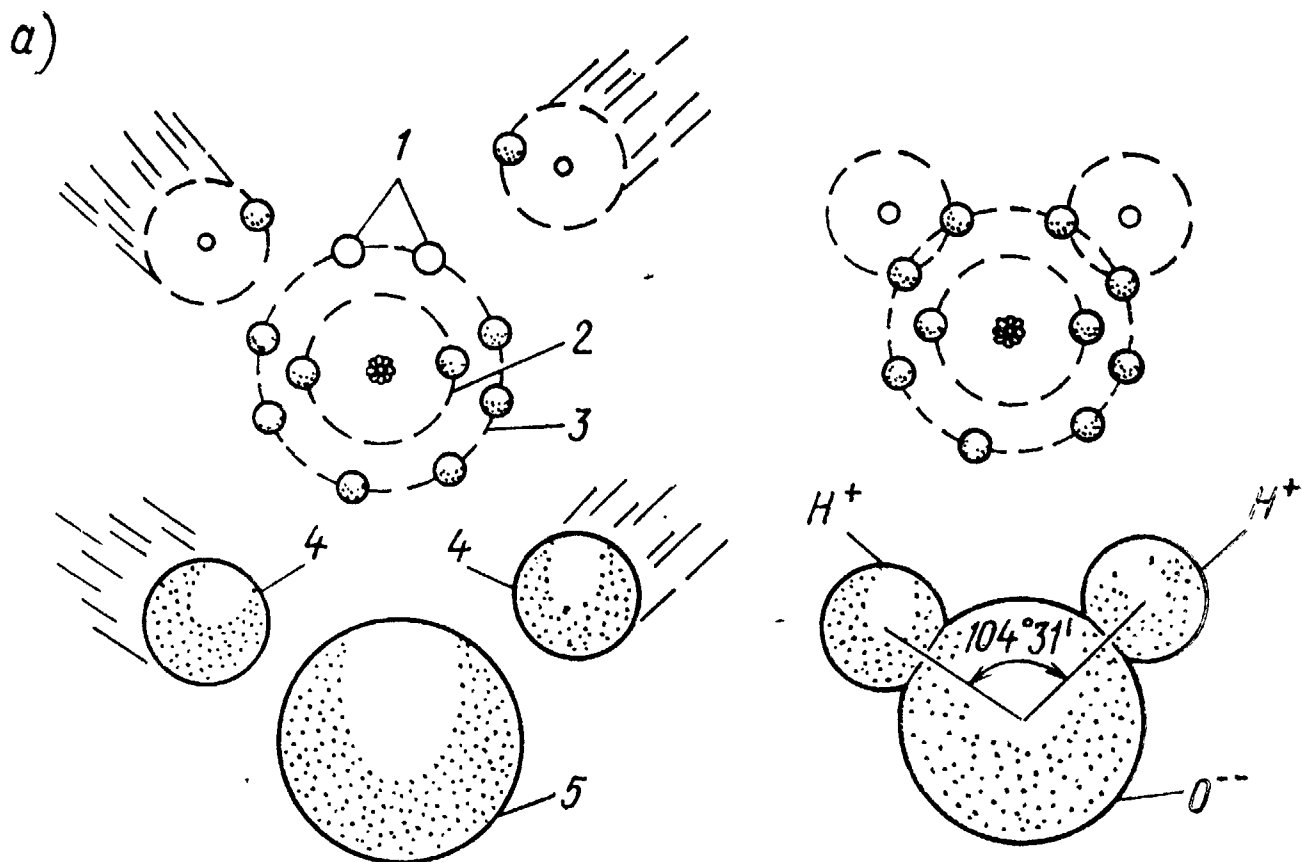
между молекулами воды и служит одной из причин, побуждающих молекулы ассоциировать в группы из двух, четырех и восьми молекул. Это явление обуславливает аномальные физические свойства воды и льда. Дипольный момент является весьма важной характеристикой молекулы, определяя, в частности, ее способность притягивать другие молекулы. По сравнению с многими жидкостями дипольный момент воды имеет наибольшую величину.

Указанное выше расположение электронов в H_2 и O_2 обуславливает неравномерность распределения положительных и отрицательных зарядов в каждой молекуле. При совмещении центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в одной точке молекула имеет равномерное распределение электронов, осуществляющих валентную связь между атомами, и называется неполярной (например, у молекул газов N_2 , O_2 , H_2 и др.). Если электроны, связывающие атомы, несколько смещены в сторону одного из них, то вследствие возникновения асимметрии отрицательных зарядов в молекуле электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Подобные молекулы имеют два полюса, создающие вокруг молекулы силовые поля, а поэтому называются полярными. Поскольку в молекуле H_2O положительные и отрицательные заряды размещены асимметрично, образуя положительный и отрицательный полюса, молекула воды является полярной.

Чем больше расстояние между «центрами тяжести» положительных и отрицательных зарядов, тем большей полярностью обладает молекула. Количественной характеристикой полярности молекулы служит дипольный момент, который и определяется произведением расстояния (в см) между электрическими центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле l на величину заряда q (в абсолютных электростатических единицах), т. е. $\mu = lq$. Для воды $\mu = 0,39 \cdot 10^{-8} \times 4,77 \cdot 10^{-10} = 1,86 \cdot 10^{-18}$.

Рассмотрим механизм образования молекулы воды и ее дипольной структуры.

Атом кислорода состоит из ядра и двух концентрических оболочек. Во внутренней — K_v размещены два электрона, а во внешней L — шесть электронов при двух вакансиях (рис. 1.6, а). Меньший по величине атом водорода имеет ядро и одну оболочку, в которой поме-



щается единственный электрон. При достаточно близком расположении внешних электронных оболочек атомы этих активных элементов, стремясь к равновесию, обмениваются электронами. Атомы водорода захватывают по одному электрону у атома кислорода и в результате такого взаимодействия происходит стяжение атомов, которое приводит к образованию молекулы воды.

При формировании диполя молекулы воды важное значение имеет пространственное расположение атомов

водорода. Устойчивое их расположение достигается, если угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ равен примерно 105° , расстояние между ядрами кислорода и водорода равно $0,96 \cdot 10^{-8}$ см, а между ядрами водорода $\sim 1,53 \cdot 10^{-8}$ см. Таким образом, молекула воды — H_2O представляет собой комбинацию

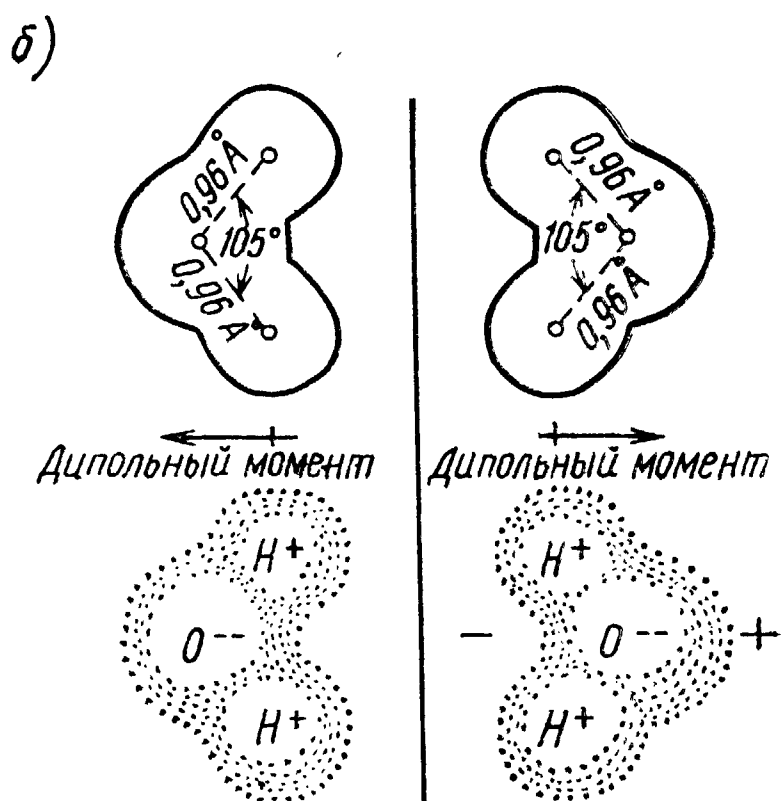


Рис. 1.6. Схема образования молекулы воды

a — расположение положительно заряженных двух атомов водорода по отношению к отрицательно заряженному атому кислорода; б — дипольный момент молекулы воды; 1 — вакансии; 2 — K-оболочка; 3 — L-оболочка; 4 — водород; 5 — кислород

двух ядер атома водорода и одного ядра — кислорода, расположенных в углах равнобедренного треугольника (с ядром кислорода в его вершине) и погруженных в электронное облако, составленное из 10 электронов при общем радиусе молекулы в $1,38 \cdot 10^{-8}$ см (рис. 1.6, б).

Молекулы воды отличаются большой устойчивостью в том отношении, что они не меняются в условиях, в которых другие молекулы распадаются на ионы. Но вместе с тем, хотя молекула воды и оказывает сопротивление распаду на ионы, сама по себе молекула имеет много общего с ионами (рис. 1.6, б); молекулу воды можно квалифицировать как ион кислорода O^- с присоединенными к нему двумя ионами водорода H^+ . Такое сочетание придает молекуле воды свойство ориентироваться в электрическом поле своим положительно заряженным концом по направлению к отрицательному полюсу и отрицательно заряженным — к положительному полюсу. Ориентируясь в таком направлении, молекулы воды стремятся нейтрализовать электрическое поле. Это означает, что необычайно большой дипольный момент молекулы воды придает ей аномально большую диэлектрическую постоянную и если принять эту величину для вакуума за единицу, то для воды она равна 81. Другими словами, в воде два электрических заряда будут притягивать или отталкивать друг друга с силой, равной $1/81$ той силы, с которой они притягивались бы или отталкивались в вакууме. Этим отчасти определяется необыкновенная способность воды растворять различные вещества, молекулы которых соединены главным образом ионной связью.

Наличие дипольного момента у молекулы воды не может служить единственной причиной, приводящей к ассоциации, т. е. к образованию агрегатов из большого числа молекул. Необходимо еще рассмотреть природу сил, которые действуют между отдельными молекулами воды [61, 103].

Как известно, между молекулами любого вещества всегда существует слабое притяжение, которое возрастает при более тесном их сближении. Эти межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы возникают потому, что взаимное притяжение между ядром одной молекулы и электронами другой оказывается несколько большим, чем взаимное отталкивание их электронов и ядер.

Коль скоро жидкость не может начать испаряться прежде, чем тепловое движение не преодолее ван-дер-

ваальсовы силы, то количество движения, необходимое для этого, должно изменяться пропорционально силе притяжения между молекулами жидкости. Если это правило применять к воде, то окажется, что точка ее кипения находится примерно при 193 К, а точка замерзания при 183 К. Между тем, как известно, эти точки определяются соответственно 373 К и 273 К. Очевидно, что другая, более мощная сила, чем ван-дер-ваальсова, связывает молекулы воды. Эта сила и определяет упомянутую выше водородную связь, которая по своей природе электростатична. Как это было показано на рис. 1.6, два атома водорода, делящие электроны с атомом кислорода, обнажают фактически свои ядра и каждый из положительных зарядов может притянуть любой другой единичный (непарный) электрон. Поскольку у атома кислорода имеется два непарных электрона, молекула воды способна образовать четыре водородные связи, поэтому две дипольные молекулы воды, взятые порознь, обладают меньшей способностью нейтрализовать электрическое поле, чем те же молекулы, объединенные в один комплекс. В результате дипольный момент удваивается. Способность воды создавать водородные связи и может объяснить ее необычайно большую диэлектрическую постоянную, которая в свою очередь определяет необыкновенные свойства воды как растворителя.

Водородные связи между молекулами воды обуславливают необычную силу их сцепления, проявляющуюся в поверхностном натяжении воды и ее способности прилипать к различным веществам, вызывая их размягчение. Например, при смачивании водой стекла образуются водородные связи между обнаженными ядрами водорода молекулы H_2O и атомами кислорода, участвующими в строении поверхности стекла, которое состоит в основном из плавленого кремнезема — SiO_2 . Аналогичным образом происходит этот процесс при смачивании водой других веществ, в составе которых находятся атомы кислорода.

Вода является неоднородной жидкостью. Согласно полимеризационной теории, молекулы воды могут существовать в форме: H_2O — гидроля (одиночные молекулы), $(\text{H}_2\text{O})_2$ — дигидроля (двойные молекулы) и $(\text{H}_2\text{O})_3$ — тригидроля (тройные молекулы). Замерзшая вода состоит преимущественно из молекул тригидроля, имеющих наибольший объем. В парообразном состоянии

ТАБЛИЦА 1.2. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ТИПАМИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ
В % (ПО РАМАН-РАО)

Типы молекул	Температура воды, К			
	273	277	311	371
H_2O	19	20	29	36
$(\text{H}_2\text{O})_2$	58	59	50	51
$(\text{H}_2\text{O})_3$	23	21	21	13

при температуре более 373 К вода состоит главным образом из молекул гидроля, так как их оживленное тепловое движение при $t \geq 373$ К нарушает ассоциацию молекул. В жидком же состоянии вода представляет собой смесь гидроля, дигидроля и тригидроля, соотношение между которыми зависит от ее температуры. При изучении так называемых полосных спектров в воде определены соотношения между этими типами молекул, данные в табл. 1.2.

Дигидроль и тригидроль могут образоваться в результате притяжения противоположных диполей молекул воды (рис. 1.7, а).

Согласно другой теории (Барнал и Фаулер), сформулированной на основании данных рентгеноструктурного анализа, вода может иметь скрытую кристаллическую структуру, поэтому при изучении ее спектров сделано предположение, что при плотном расположении молекул воды (например, атомов в кристаллической решетке металлов) плотность ее равнялась бы примерно двум.

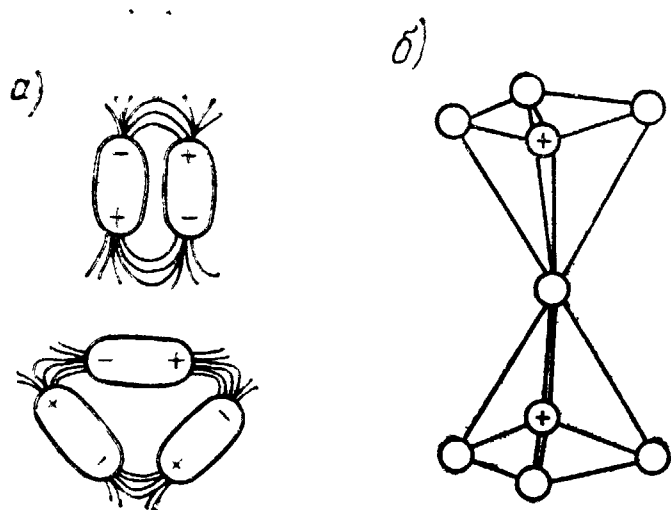


Рис. 1.7. Структура воды

а — образование диполями воды дигидроля и тригидроля; б — расположение тетраэдров, составленных молекулами воды в двух соседних слоях (крестиком обозначены молекулы воды внутри тетраэдра)

Коль скоро такая плотность возможна в особых случаях (об этом далее), следует полагать, что структура обычной воды более «рыхлая». Дифракционная картина рентгеновых лучей показала, что молекулы воды стремятся располагаться тетраэдрически. При этом одна молекула находится в середине тетраэдра, а другие четыре окружают ее, помещаясь в углах тетраэдра на расстоянии

около $2,8 \cdot 10^{-8}$ см. Тетраэдры, включающие пять молекул воды, связаны (другими подобными тетраэдрами) послойно, имея общие углы, а с лежащим выше слоем — своими вершинами. При этом третий и четвертый слои повторяют это строение. Описанная структура является сравнительно «пористой» и по аналогии со строением минерала тридимита ее называют тридимитной структурой воды.

Внутри каждого тетраэдра связь между молекулами воды осуществляется по тетраэдрическим направлениям, т. е. атом кислорода одной молекулы электростатически уравнивается четырьмя атомами воды (двух соседних молекул воды), расположенными относительно атома кислорода тетраэдрически; в этом случае на связь с ним атомы водорода затрачивают только половину своего заряда, т. е. $0,5 q$, так, что другая половина отдается соседним двум атомам кислорода. Таким образом, связь с соседними двумя молекулами воды осуществляется в трех направлениях и тем самым создается сетка, в которой каждый атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами водорода. В свою очередь каждая молекула тетраэдрически окружена четырьмя молекулами воды (рис. 1.7, б).

Кристаллическая структура льда относится к тридимитной с водородными связями между своеобразно расположенными парными электронами молекул воды. По мере повышения температуры от 273 К до 277 К лед превращается в воду и в ней постепенно образуется другая структура, в которой тетраэдры из молекул воды располагаются не в виде слоев, а по направлениям ориентации водородных связей.

Как известно, плотность воды увеличивается с понижением ее температуры, и это происходит до тех пор, пока она не достигнет 277 К. В этой точке соотношение форм агрегатов молекул воды таково, что плотность ее будет наибольшей и влияние водородной связи становится сильнее, чем тенденция молекул воды сжиматься — сокращаться вследствие уменьшения их подвижности при более низкой температуре. Полное замещение тридимитной структуры происходит при температуре максимальной плотности воды, т. е. 277 К. Возникающая при этом так называемая кварцевая структура сохраняется до 423 К, постепенно уступая беспорядочному движению неориентированных молекул воды.

Следовательно, во всем интервале температур выше 273 К структура воды не является однородной и наряду с микрообъемами воды, имеющими кристаллическое строение, в ней содержатся микрообъемы с беспорядочно движущимися молекулами воды. Эти виды структур не являются стабильными; одновременно протекают процессы, обуславливающие как разрушение кристаллической решетки, так и переход неориентированных молекул в положение, при котором формируется кристаллическая структура воды. Даже при наибольшей ее плотности (соответствующей 277 К), когда молекулы расположены более или менее компактно по спирали вдоль линий, совпадающих с направлением водородных связей, между отдельными комплексами молекул остаются бреши — дырки; они служат резервными микрообъемами, которые могут быть заполнены молекулами воды под влиянием силового поля, способствующего их переориентации.

Вода не является простым химическим соединением, выражающимся формулой H_2O и характеризующимся молекулярной массой 18,016. Самая чистая вода, которую можно получить, содержит незначительное количество вещества того же химического состава, что и вода, но с молекулярной массой 20. Молекулы этой воды состоят из атомов водорода с удвоенной атомной массой по сравнению с атомами обычного водорода. Двойная масса этих атомов обуславливается тем, что их ядра содержат, кроме единственного протона, составляющего ядро обычного водорода, еще один нейтрон. Из-за особых свойств аномального атома водорода ему присвоено название дейтерий (тяжелая вода). Описывается он формулой D_2O , кипит при 374,4 К и замерзает при 276,8 К.

В настоящее время известен третий изотоп водорода — тритий и три изотопа кислорода с атомной массой 16 (обыкновенный кислород), 17 и 18. Поскольку каждый из трех изотопов водорода соединяется с каждым из трех изотопов кислорода в соотношении 2:1 и каждый изотоп образует ионы, любая проба чистой воды является смесью не менее 18 различных молекулярных соединений плюс 15 различных видов ионов, что составляет 33 различных химических вещества.

1.4. ЯВЛЕНИЕ АДсорбЦИИ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ВОДЫ

Классификация форм связи воды на химическую, физико-химическую и механическую имеет общую физическую основу, которая заключается в том, что при взаимодействии с твердым телом структура и свойства воды претерпевают качественные изменения; они тем значительнее, чем тоньше пленки воды на поверхности или между поверхностями твердых тел и интенсивнее силы поляризации.

У сплошных массивных тел, линейные размеры которых составляют десятки и сотни сантиметров, поверхность единицы объема (удельная поверхность) невелика и явления, происходящие на поверхности раздела фаз, не имеют существенного значения. Напротив, в дисперсных и особенно в коллоидных системах удельная поверхность очень велика и с уменьшением крупности частиц быстро возрастает.

Для коллоидных систем, размеры частиц которых лежат в интервале 10^{-5} — 10^{-7} см, удельная поверхность имеет предельно большое значение. При дальнейшем дроблении (если оно возможно в данных условиях) поверхность как бы «исчезает» и образуется гомогенная система, истинный раствор, в котором поверхностные явления отсутствуют.

При взаимодействии молекул с твердым телом, обладающим гидрофильными свойствами (химическим сродством с водой), его поверхность покрывается тонким слоем воды, которая удерживается адсорбционными силами. Источником этих сил является нескомпенсированность ионных или молекулярных сил на поверхности раздела двух фаз или в межфазном поверхностном слое (например, в капиллярах).

Основой адсорбционных процессов является господствующий во всех явлениях природы всеобщий закон, выражающийся в тенденции систем самопроизвольно уменьшать запас свободной энергии. Стремясь снизить свою поверхностную энергию и нейтрализовать электрический заряд, дисперсная частица притягивает к себе молекулы воды, имеющие дипольную структуру.

На поверхности частиц твердой фазы адсорбируются не только молекулы воды. Большинство частиц, состоящих из ионных кристаллов, имеют отрицательный заряд,

и поэтому около их поверхности скапливаются катионы, находящиеся в воде. Эти катионы образуют вокруг частиц два слоя: адсорбционный и диффузный. Адсорбционный слой располагается около поверхности частиц, а за ним следует диффузный слой ионов.

Явление связывания воды рассматривают как разновидность феномена гидратации частиц, протекающей в две стадии. Вначале под влиянием поверхностных сил разрываются первичные водородные связи между молекулами воды, а затем они вступают в водородную связь с кислородными и гидроксильными группами на поверхности частиц. Гидратация, создаваемая ионизированными группами (ионная гидратация), протекает полнее, и молекулы воды тем прочнее удерживаются на поверхности минеральных частиц, чем больше соответствие кислородных и гидроксильных групп упорядоченной структуре молекул воды, ориентированных в их электрическом поле.

О механизме связывания воды имеются различные точки зрения, однако все они сходятся на том, что основную роль играет силовое поле притяжения вблизи поверхности минеральных частиц. Об этом свидетельствуют исследования, выполненные с помощью ядерного магнитного резонанса и радиочастотной спектроскопии. Показано, что молекулы воды у поверхности частиц, взаимодействуя с ионами кристаллической решетки, притягиваются к ней, в связи с чем уменьшается амплитуда колебаний молекул воды, увеличиваются ее плотность, вязкость и сопротивление деформациям.

Под влиянием силового поля, создаваемого активными центрами, т. е. участками на поверхности частиц, к которым притягиваются диполи воды, снижается кинетическая энергия ее молекул и это затрудняет их отрыв от минеральной частицы. Поскольку активные центры отделены друг от друга энергетическими барьерами, то для перемещения молекул воды в силовом поле поверхности частиц необходимо внешнее тепловое или механическое воздействие.

Молекулы воды образуют не только пленки вокруг частиц, но и проникают внутрь их кристаллических решеток, если они относятся к раздвижному типу. В этом случае связанная вода будет образовываться также внутри самих кристаллических решеток в межпакетном пространстве. Адсорбционный слой воды может быть как мономолекулярным, так и полимолекулярным, ко-

торый ограничивается толщиной диффузного слоя дипольных молекул (противоионов) воды.

Толщина пленки воды, состоящей из адсорбционного и диффузного слоев (сольватная оболочка), зависит от минералогического состава (химического потенциала), размера и формы частиц, химического состава адсорбированных ионов и от внешних условий (атмосферного давления и температуры).

Частицы твердой фазы, имеющие различный минералогический состав, обладают различной степенью гидрофильности, т. е. активностью по отношению к воде, а поэтому они с неодинаковой силой взаимодействуют с диполями воды. При одинаковом минералогическом составе на частицах большего размера образуются более толстые пленки воды, чем на частицах меньшего размера. Это явление объясняется тем, что в непосредственной близости от поверхности частиц твердой фазы силовое поле мало зависит от их размера, и поэтому степень притяжения первого адсорбционного слоя воды примерно одинакова у частиц различной крупности. По мере же удаления от поверхности напряжение силового поля изменяется неодинаково — на одном и том же расстоянии от поверхности напряжение будет меньшим у мелких частиц с большей кривизной поверхности, чем у более крупных. В итоге крупные частицы будут иметь более толстые водные пленки, чем мелкие.

При образовании слоя адсорбированной воды на поверхности частицы расходуется большая часть энергии, а остаток распространяет свое действие за пределы этого слоя, способствуя формированию так называемого диффузного, более рыхлосвязанного слоя воды. Таким образом, вокруг строго ориентированных молекул воды адсорбционного слоя располагаются неупорядоченные молекулы диффузного слоя. Молекулы этого слоя удерживаются частицей значительно слабее, чем у адсорбционного, они имеют большую свободу движения и способны передвигаться под действием молекулярных сил от одной частицы к другой, независимо от влияния силы тяжести. Диффузная вода всегда передвигается от более толстых водных оболочек к более тонким до тех пор, пока молекулы не будут испытывать одинаковое притяжение к поверхности всех частиц. Диффузная вода характеризуется тем, что скорость ее передвижения меньше, чем скорости поднятия воды в капиллярах и падения

гравитационной воды. С увеличением температуры скорость передвижения молекул диффузной воды возрастает; она не замерзает при 274,5 К. Если в диффузной воде содержатся соли, они могут перемещаться независимо от направления движения молекул диффузной воды.

Молекулярный объем жидкой воды при 373 К составляет 18,8 см³ и для испарения такого объема требуется 45 кДж, а для испарения 1 см³ воды необходим расход тепла в количестве $45 : 18,8 = 2,4$ кДж. Полученная величина является мерой внутреннего давления воды или мерой сил связи между ее молекулами (мера водородных сил связи). При переводе этой величины в единицы давления определим внутримолекулярное давление воды, равное 2448 МПа.

Подавляющее большинство других жидкостей характеризуется значительно меньшим давлением (20—50 МПа). Этим и можно объяснить трудную сжимаемость воды; в природных условиях она сжимается главным образом под действием адсорбционных сил, испытывая на поверхности раздела фаз колоссальное давление, превышающее 3—3,5 тыс. МПа. По своим свойствам адсорбционная (прочносвязанная) вода приближается к твердому (псевдокристаллическому) телу, строение которого, однако, резко отличается от строения льда и характеризуется высокой степенью упорядоченности.

Различными исследованиями определено, что плотность адсорбционного слоя воды может находиться в пределах 1,2—2 г/см³, адсорбционная вода обладает значительной упругостью и прочностью при сдвиге, которая, по данным работы [29], характеризуется величиной порядка 10⁴ Па, а также диэлектрической постоянной, равной 2—3. Теплостойкость адсорбционного слоя приближается к твердым телам вследствие меньшей частоты собственных колебаний молекул связанной воды по сравнению со свободной водой. Это в свою очередь обуславливает более низкую температуру замерзания тонких слоев воды, например, по данным многих исследователей, адсорбционная вода замерзает при температуре ниже 195 К.

При обсуждении моделей вероятных модифицированных структур воды в работе [55] сделано предположение, что значительное влияние на ориентацию и сближение молекул воды оказывает структура минеральной

частицы, определяющая взаимодействие активных центров на ее поверхности с молекулами воды. При этом могут образовываться различные структурные модификации молекул воды: в виде ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_4$, наследующих кристаллическое строение поверхности твердой частицы; в форме многоцентровых связей при расстоянии между $\text{O}\dots\text{O}$, равном $2,3 \text{ \AA}$; по типу плотноупакованных в пакетах ассоциаций возбужденных молекул воды линейной ориентации. Расчетным путем определено, что каждая из указанных структур воды характеризуется высокой вязкостью и плотностью, равной $1,4\text{—}1,6 \text{ г/см}^3$, малой летучестью с температурой кипения 523 К и способностью переходить в состояние обычной воды при $t > 973 \text{ К}$.

Анализ этих структурных моделей показывает, что свойства адсорбционной (прочно связанной) воды лучше всего описываются моделью, состоящей из плотноупакованных в пачках молекул H_2O линейной формы, в которой между возбужденными и невозбужденными молекулами возможны аномально большие силы взаимодействия. Модель из многоцентровых связей ближе к структуре молекул диффузного слоя воды, менее прочно связанной с поверхностью минеральной частицы.

Следует иметь в виду, что при взаимодействии активных центров с водой вряд ли может образоваться однообразная структура прочно связанной воды. Вследствие неравномерного распределения зарядов на поверхности частиц, наличия дефектов и адсорбированного газа (воздуха) энергетически не эквивалентные активные центры удерживают молекулы воды с различной силой. В связи с этим молекулы адсорбированной воды располагаются на поверхности частиц не сплошным слоем, а участками. Отсюда можно предположить, что из-за неравномерного распределения упорядоченных групп молекул воды на поверхности частиц должны существовать участки связанной воды, плотность которой больше и меньше единицы, поэтому одной из характеристик связанной воды может служить ее средняя плотность, зависящая в значительной степени не только от дисперсности, но и от минералогического состава частиц. При прочих равных условиях средняя плотность адсорбированной воды должна быть тем больше, чем выше хими-

ческая активность минералов, из которых состоит частица.

Кроме рассмотренных выше особенностей связанная вода, как это показано многочисленными исследованиями [60], лишена способности растворять, например, соли. Вместе с тем известно, что соли, входящие в состав портландцемента, диссоциируют на ионы при взаимодействии с граничными слоями воды. Это противоречие может быть устранено представлением о неоднородной связности воды у поверхности частиц на различных ее участках, а также предположением, что связанная вода обладает свойствами обычной вязкой жидкости вдоль поверхности частицы и свойствами твердого тела в направлении, нормальном к ней, т.е. является как бы двухмерной жидкостью [53]. Последняя концепция находит свое косвенное подтверждение при рассмотрении явлений, происходящих в процессе прессования цементного геля под давлением.

Специфические свойства адсорбированной воды с различной молекулярной структурой существенно влияют на процессы формирования физико-механических свойств цементного геля и его превращение в твердое тело. Образование аномальных граничных слоев воды в зависимости от структуры поверхности минеральной частицы, на которой происходит ее зарождение, обуславливается также наличием на границе раздела твердой и жидкой фаз двойного электрического слоя.

1.5. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Для возникновения двойного электрического слоя на границе раздела жидкость — твердое тело необходимо присутствие ионных пар на его поверхности [97]. В зависимости от химического состава взаимодействующих фаз ионные пары могут образовываться в трех случаях; во-первых, при адсорбции, если один компонент ионной пары из раствора обладает более прочной связью; во-вторых, в результате диссоциации поверхностных молекул твердого тела с образованием в растворе ионов определенного знака, и в-третьих, вследствие самопроизвольного распределения ионов, когда граница раздела химически не активна и не обнаруживает диссоциации. Ионные пары составляют диполи, ориентированные на

поверхности определенным образом; число ионных групп, приходящихся на единицу поверхности, и составляют его заряд.

В общем случае двойной электрический слой образуется в результате перераспределения электрического заряда, обуславливающего переход заряженных частиц (ионов, электронов) из одной фазы в другую. Это приводит к возникновению заряда на поверхности одной фазы (твердого тела) и равного по величине, но противоположного по знаку, заряда в другой фазе (в водорастворителе). Так, например, если кристаллическое тело (какую-либо соль) поместить в воду, то поверхностные ионы (потенциалоопределяющие) кристаллической решетки окажутся гидратированными и перейдут в раствор (воду), и на поверхности кристалла останутся избыточные электроны. Благодаря силам электростатического притяжения в зоне, соприкасающейся с отрицательно заряженной поверхностью твердого тела, концентрируются компенсирующие положительные заряды — катионы из раствора. В результате возникает равновесный в целом электронейтральный двойной электрический слой.

Другими словами, механизм образования двойного электрического слоя на поверхности раздела твердое тело — жидкость обуславливается в основном существованием нескомпенсированных систем на границе между двумя фазами, а именно: адсорбцией на поверхности ионов из раствора (диполей воды) при одновременном переходе противоионов в раствор, и наоборот.

В первом приближении предполагалось, что ионы внешней части слоя прочно и жестко связаны с твердым телом и не принимают участия в диффузионных процессах. Такая интерпретация так называемого плотного (жесткого) двойного электрического слоя принадлежит Гельмгольцу. Отсюда и название гельмгольцевский слой. Изменение электрического потенциала в плоском плотном слое между твердой фазой и жидкостью от некоторого его значения до нуля носит линейный характер.

Теория двойного электрического слоя в виде плоского конденсатора с наружной обкладкой из ионов, расположенных в одной плоскости, с неизменным расстоянием между обкладками получила дальнейшее свое развитие в работах Гуи и Чэмпмена.

Согласно их представлениям о диффузном двойном слое, распределение ионов в растворе около поверхности твердой фазы происходит под влиянием молекулярного теплового (броуновского) движения ионов и электростатических сил, возникающих на поверхности твердой фазы. В результате этого она как бы притягивает противоположно заряженные и отталкивает одноименно заряженные ионы. Избыток противоположно заряженных ионов (находящихся непосредственно на поверхности) по мере увеличения расстояния от границы раздела в глубь раствора уменьшается по закону, открытому Гуи:

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2\pi}} C_K \left(e^{\frac{F_z \psi_{0.п}}{2RT}} - e^{-\frac{F_z \psi_{0.п}}{2RT}} \right), \quad (1.1)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; C_K — концентрация ионов в молях на 1 см^3 ; F_z — заряд 1 г эквивалента; $\psi_{0.п}$ — полная разность потенциалов между твердым телом и раствором.

Из формулы (1.1) следует, что расстояние, на котором еще сказывается влияние поверхности, тем меньше, чем больше концентрация раствора. По данным Гуи, среднее расстояние δ между центрами тяжести зарядов в диффузном слое для водных растворов электролитов с одновалентными ионами составляет: для 0,1 н. раствора — 0,00096 мкм; для 0,001 н. раствора — 0,0096 мкм и для чистой воды — 0,01 мкм. Следовательно, в слабо ионизированных жидкостях, заряд распространяется на довольно-таки значительный слой.

При помощи теории Больцмана Гуи и Чэмпмен определили концентрацию положительных и отрицательных ионов в каждой точке потенциала. Исходя из этого Гуи получил зависимость, по которой можно вычислить толщину двойного электрического слоя:

$$\delta = \frac{1}{2F_a} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{C_K \pi (z_a + z_K)}}, \quad (1.2)$$

где F_a — число Фарадея; z_a и z_K — валентности анионов и катионов.

Согласно формуле (1.2), толщина двойного слоя обратно пропорциональна концентрации ионного раствора; с ее уменьшением число δ возрастает.

Теоретические представления Руи и Чэмпмена справедливы при диффузном строении двойного электричес-

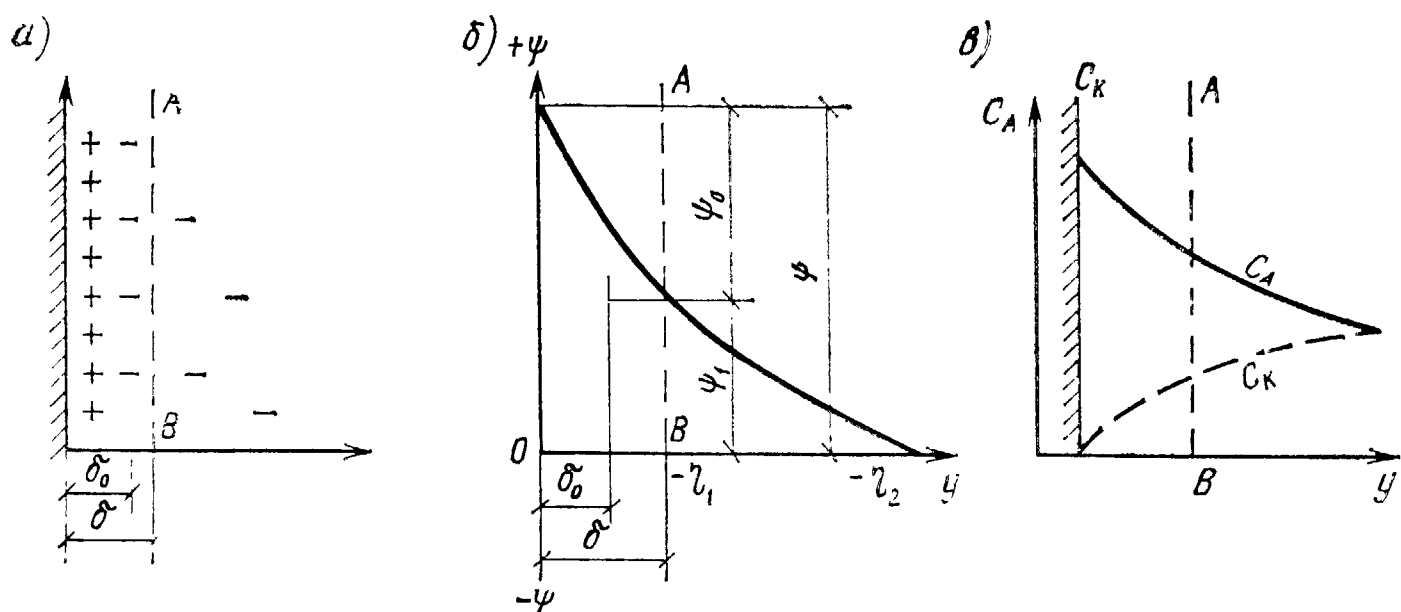


Рис. 1.8. Строение штерновского двойного электрического слоя

a — распределение зарядов (пунктирная линия АВ условная граница раздела между обеими частями двойного слоя); *б* — изменение потенциала; *в* — выравнивание эквивалентных концентраций катионов C_K и анионов C_A с увеличением расстояния от поверхности твердой фазы

кого слоя для сильно разбавленных растворов и неприемлемы при высоких значениях потенциала и больших концентрациях растворов электролитов. Главный недостаток этой теории состоит в том, что ионы рассматриваются как точечные заряды без учета их объемов и адсорбционных свойств. При этом теория Гуи и Чэмпмена не может быть использована для объяснения различия между термодинамическим $\epsilon_{т.д}$ и электрокинетическим ξ -потенциалами.

Для устранения указанных недостатков Штерн выдвинул теорию, являющуюся как бы синтезом представления Гельмгольца и Гуи. Согласно общей теории двойного электролитического слоя, ионы имеют вполне определенные конечные размеры, и центры их не могут подойти к поверхности ближе, чем на расстояние ионного радиуса. Часть ионов удерживается поверхностью на указанном расстоянии, образуя гельмгольцевский плоский конденсатор, а остальные ионы составляют диффузную часть двойного слоя, в которой они распределяются согласно законам, открытым Гуи.

По теории Штерна, внутренняя часть двойного слоя состоит из двух рядов близко расположенных один к другому ионов. Первый из них (рис. 1.8, *a*) прочно связан с поверхностью твердого тела и определяет его заряд (потенциалоопределяющие ионы). Второй ряд противоположно заряженных ионов плотно прилегает к первому, испытывая действия электростатических сил при-

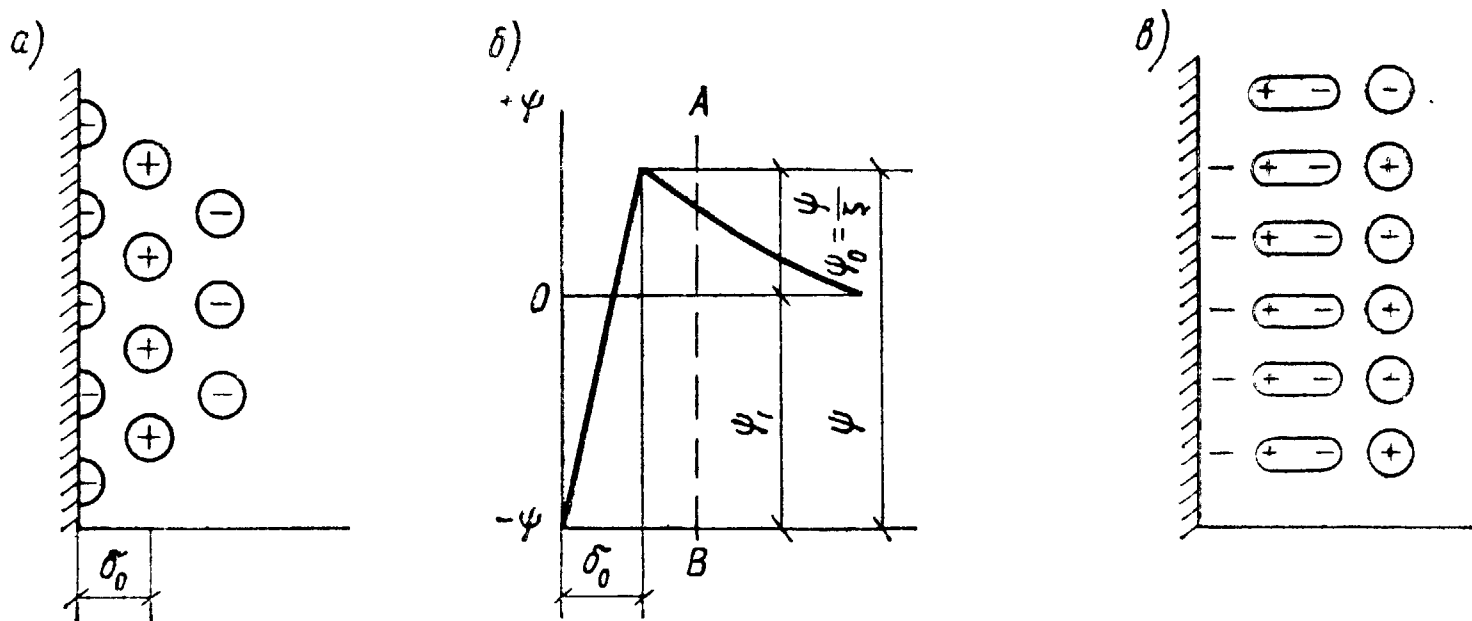


Рис. 1.9. Схема процесса зарождения полимерных молекул воды
 а — распределение зарядов в двойном электрическом слое; б — изменение потенциала ψ ; в — внедрение полярных молекул воды в двойной слой между твердой фазой и ионами жидкой обкладки

тяжения и избирательной адсорбции со стороны поверхности твердой фазы. Эта внутренняя часть общего двойного слоя (штерновского адсорбционного слоя) во всех отношениях, за исключением того, что он не является в целом электронейтральным (количество ионов второго ряда не совпадает с числом ионов первого ряда из-за специфичности адсорбции анионов и катионов), сходна с гельмгольцевским слоем. Недостающее количество зарядов для компенсации потенциалопределяющих ионов располагается по внешней (диффузной) части всего двойного слоя, которая, в соответствии с теорией Гуи, связана в большей степени с жидкой фазой. Условная граница раздела между обеими частями двойного слоя показана на рис. 1.8, а пунктирной линией AB .

Из теории двойного слоя следует, что движение (скольжение) жидкости происходит не по твердой поверхности, а за пределами неподвижного адсорбционного слоя в плоскости AB . Это участие ионов в движении жидкости сопровождается уменьшением потенциала в зоне диффузного слоя. Разность потенциалов между диффузным и адсорбционными слоями двойного слоя называется электрокинетическим потенциалом, или дзета-потенциалом ξ . В разбавленных растворах ξ -потенциал близок к значению потенциала диффузного слоя, поскольку граница скольжения жидкости в этом случае совпадает с границей раздела AB между внут-

ренной и внешней частью двойного слоя. В концентрированных растворах, когда потенциалы резко изменяются с расстоянием, указанное равновесие не соблюдается.

Жидкую обкладку двойного слоя могут составлять ионы различного типа, т. е. на твердой поверхности могут адсорбироваться не только потенциалопределяющие ионы, но и присутствующие в растворе различные ионы, в том числе—полярные молекулы растворителя (например, воды). Этот случай соответствует зарождению модифицированной структуры молекул воды непосредственно у поверхности минеральной частицы. Диполи молекул воды могут внедряться между твердой фазой и ионами жидкой обкладки двойного слоя; под влиянием электростатических и адсорбционных сил притяжения возможно ориентационное упорядочение структуры воды в виде пакетов из ассоциации ее возбужденных молекул линейной формы (рис. 1.9, в).

Водородные ионы, ионы высшей валентности, как, например, Al^{+++} , Fe^{+++} , Ca^{++} и многие другие, не только способны весьма сильно понизить величину ξ -потенциала, но и вызвать уже при незначительной концентрации ионов перемену его знака. Объясняется это тем, что отдельные ионы обладают по отношению к поверхности твердой фазы не только электрическим, но и адсорбционным потенциалом, выражающимся работой, затрачиваемой на перевод одного моля катионов или анионов из глубины раствора в мономолекулярный слой на границе раздела двух фаз.

Благодаря высокой активности многовалентные ионы проявляют сильную адсорбционную способность по отношению к твердой фазе, легче, чем другие ионы, проникают в состав штерновского слоя и замещают там потенциалопределяющие ионы, придавая поверхности твердой фазы другой заряд.

Двойной электрический слой образуется в тонких капиллярах, на поверхности коллоидных и высокодисперсных частиц, за счет адсорбции на твердой поверхности ионов из окружающего раствора. Поэтому частица, взаимодействующая с раствором, представляет собой сложное новообразование, в котором высокодисперсная твердая фаза (ядро) связана с окружающей средой (раствором) через стабилизирующий двойной электрический слой ионов, а в отдельных случаях через

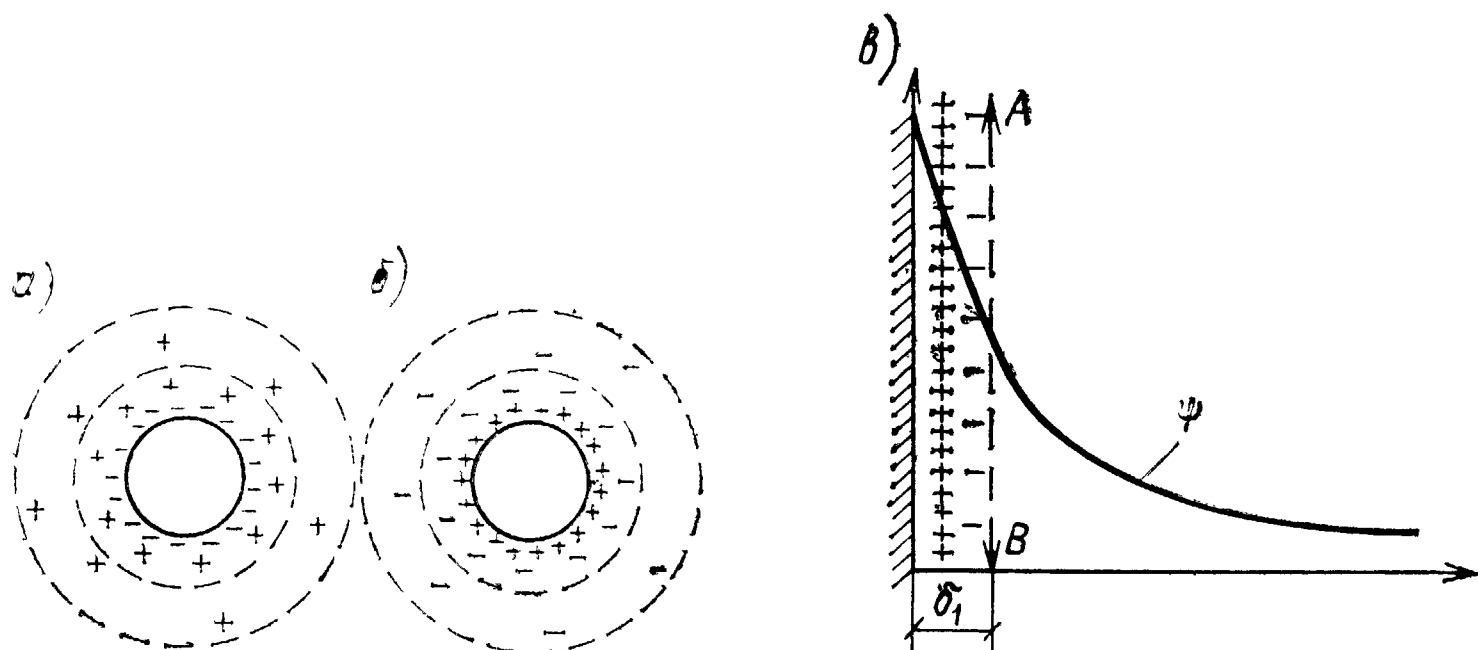


Рис. 1.10. Строение мицеллы

a — с отрицательно заряженной частицей; *б* — с положительно заряженной частицей; *в* — распределение зарядов и потенциала в мицелле

«прочную» сольватную оболочку из молекул растворителя. Такой структурно-неоднородный комплекс разнородных веществ называется мицеллой (макромолекулой); она способна к самостоятельному существованию в виде обособленного целого и определяет все основные свойства коллоидной и дисперсионной систем. В состав мицеллы входят: ядро—кристаллической структуры или аморфного строения, двойной электрический слой из сольватированных ионов и диффузная часть двойного слоя из противоионов, толщина которого в зависимости от концентрации электролитов может изменяться в широких пределах (рис. 1.10).

На границе адсорбционной и диффузной частей двойного электрического слоя (правее линии *AB* на рис. 1.10, в) при движении жидкости относительно поверхности ядра обнаруживается ξ -потенциал. Он играет важную роль при формировании коагуляционной структуры цементного геля, определяет сущность электрокинетических явлений (связанных с поверхностной проводимостью цементных частиц) и физико-химических процессов, обуславливающих возникновение кристаллогидратной структуры цементного камня [11].

1.6. ВОДОУДЕРЖИВАЮЩАЯ (АДСОРБЦИОННАЯ) СПОСОБНОСТЬ ЦЕМЕНТА

Влага, адсорбированная из окружающего воздуха на поверхности цементных частиц, называется гигроскопической, а наибольшее количество ее, поглощенное из воздуха при относительной влажности его, близкой к 0,94 (по аналогии с другими дисперсными системами), соответствует максимальной гигроскопичности цемента.

Наиболее обоснованной теорией адсорбции паров влаги является теория Лангмюра, согласно которой молекулы воды, ударяющиеся о поверхность твердого тела, удерживаются на ней под влиянием сил адсорбции. Тенденция паров сгущаться на поверхности твердого тела представляет собой общее явление, связанное с дипольным строением молекул воды. Удержанные поверхностью частиц цемента молекулы воды могут снова испариться, причем скорость их испарения будет зависеть от поверхностных сил и, если они велики, испарение происходит медленно, в результате чего твердые частицы покрываются слоем адсорбированных молекул. Молекулы воды, притянутые ранее адсорбированными молекулами, находящиеся на большем расстоянии от поверхности, удерживаются с меньшей силой, поэтому вода испаряется значительно быстрее. При влажности, соответствующей максимальной гигроскопичности цемента, на поверхности его частиц образуется мономолекулярный слой адсорбированной влаги и с увеличением относительной влажности воздуха мономолекулярный слой превращается в полимолекулярную водную оболочку.

Цемент, содержащий гигроскопическую влагу, при дальнейшем увлажнении способен связать на своей поверхности еще некоторое количество воды. Эта «рыхлосвязанная» вода образуется уже при адсорбции на частицах цемента влаги при конденсации пара. По своим параметрам рыхлосвязанная вода диффузионного слоя значительно меньше отличается от обычной воды, чем прочносвязанная (адсорбционная), и тем не менее она существенно влияет на свойства системы цемент+вода.

Портландцементы, влажность которых не превышает величины максимальной гигроскопичности (порядка

2,5—5% массы цемента), следует относить к категории коллоидгидратов, считая, что диполи гигроскопической влаги, связанные с поверхностным слоем частицы, устойчиво ориентируются в кристаллической решетке и входят в соединение с ее поверхностными ионами. Если диполи воды ориентированы в поверхностном слое кристаллической решетки цементных минералов, то расстояния между поверхностными ионами практически не изменяются.

Наличие гигроскопической влаги в частицах цемента (обусловленное гигрометрическим равновесием влаги в цементе и окружающей среде) сказывается главным образом на снижении активности цемента еще до применения его в бетонах. На структурообразование цементного геля эта влага практически заметного влияния не оказывает.

При непосредственном контакте сухого цемента с водой (в стадии приготовления пластичной массы или суспензии) также происходит связывание воды, внутренние слои которой с большей силой удерживаются поверхностью цементных частиц, поэтому адсорбированная на твердых частицах вода не представляет собой однородную жидкость; прочность связи отдельных слоев ее минералами цемента различна, и слои жидкой фазы, находящиеся на различном расстоянии от поверхности, неоднородны по химическому составу и неравноценны по физическим свойствам.

Главнейшими из сил, определяющих энергию адсорбции цемента, являются электростатические силы взаимодействия между ионами поверхности частиц и диполями воды. Эти силы имеют незначительный радиус действия, не превышающий нескольких ангстремов. На расстояниях от поверхности частиц более диаметра молекул воды силы взаимодействия дополняются поляризационными или дисперсионными ван-дер-ваальсовыми силами, обусловленными «мгновенными диполями», возникающими благодаря движению электронов в молекуле.

Эти силы имеют большой радиус действия, достигающий нескольких молекулярных диаметров. Адсорбция воды минеральными частицами зависит также от сил притяжения, действующих между адсорбированными и свободными молекулами воды, так как адсорбированная молекула принимает ориентированное поло-

жение, притягиваясь к точке сорбции (активному центру) своим положительным или отрицательным концом: поверхность первого слоя дипольных молекул может адсорбировать второй слой, второй—третий и т. д. Развивающиеся при этом силы могут достигать значительной величины.

На поверхности твердой фазы появляется слой ионов, прочно скрепленных с массой частиц. За этим слоем ионов в жидкости расположен следующий противоположно заряженный и прочно связанный электростатическими силами с первым слоем ионов. Таким образом, возникает двойной электрический слой Гельмгольца. Однако второй слой не компенсирует всех отрицательных зарядов поверхности цементной частицы, поэтому в жидкости на некотором расстоянии от поверхности раздела появляются заряды с таким же знаком, как и заряды второго слоя, которые уже менее прочно связаны со слоем зарядов на поверхности частицы и обладают некоторой подвижностью, всевозрастающей по мере удаления от этой поверхности. Такие заряды (ионы) образуют вокруг частиц диффузный слой, толщина которого может изменяться в зависимости от физико-химических свойств среды.

Полярные молекулы, попадая в электрическое поле поверхности частиц, ориентируются определенным образом; группируясь вокруг ионов диффузного слоя, они образуют гидратные оболочки и вследствие высокой полярности молекул водные оболочки диффузного слоя достигают значительной толщины.

Результаты исследований свойств связанной воды и ее влияния на передвижение влаги в почве показали [78], что связанная вода может передвигаться в почве от частицы к частице лишь в том случае, когда количество ее будет не ниже максимальной гигроскопичности. При влажности, превышающей указанный предел, передвижение влаги происходит под действием молекулярных сил. Однако вода, содержащаяся в твердой фазе в количествах, превышающих максимальную смачиваемость зерен, уже не удерживается ими и выпадает под влиянием силы тяжести.

Количество влаги (адсорбционной и рыхлосвязанной), которое удерживается в почве силами молекулярного притяжения, характеризует максимальную молекулярную влагоемкость. Многократная проверка

методов определения максимальной молекулярной влагоемкости грунтов показала, что она не стабильна, так как зависит от состава адсорбированных ионов, интенсивности механического воздействия, применяемого при определении значений максимальной молекулярной влагоемкости, и других факторов. Грунт, влажность которого соответствует величине максимальной молекулярной влагоемкости, сравнительно легко отделяет воду под давлением. С возрастанием ее величины диффузная часть пленочной воды переходит в свободную и может быть отжата.

Коль скоро величина максимальной молекулярной влагоемкости включает в себя всю связанную воду (удерживаемую твердой фазой поверхностными силами и содержащуюся в структурных ячейках между сольватированными частицами), физически обоснованнее характеризовать ее предельной водоудерживающей способностью дисперсной системы. Как показано [4], предельная водоудерживающая способность цементного геля связана корреляционно с рядом физических и физико-химических свойств цемента; она может изменяться в широких пределах в зависимости от минералогического состава и дисперсности цементов, количества и вида введенных добавок, а также способа и интенсивности внешнего механического воздействия на цементный гель.

Предельную водоудерживающую способность цементного геля K_{Π} можно определить по водоцементному отношению, соответствующему некоторой оптимальной величине $K_{оп}$, пользуясь следующей зависимостью

$$K_{\Pi} = X K_{оп}. \quad (1.3)$$

Под $K_{оп}$ будем подразумевать такое количество адсорбционно связанной воды, при которой практически достигается относительно полное обводнение частиц цемента и агрегатов из них, в процессе вытеснения молекул газов с их поверхности; $X = V/\Pi : K_{н.г}$; $K_{н.г} — V/\Pi$ цементного геля нормальной густоты.

Разогретые при размоле клинкерные частицы цемента охлаждаясь адсорбируют на своей поверхности молекулы O_2 , N_2 в небольшом количестве CO_2 , а также молекулы воды при конденсации пара, и облекаются в газовые оболочки. При взаимодействии с водой по мере увеличения ее количества молекулы газов вытесняются, так как дипольный момент H_2O больше соот-

ветствующего момента O_2 , N_2 , CO_2 и т. д. Этому процессу препятствует шероховатость частиц и сама дисперсность системы, в связи с чем пузырьки вытесняемых газов (воздуха) застревают на отдельных участках поверхности частиц и в порах. Перемешивание смеси с водой (особенно при сочетании с вакуумированием) ускоряет выделение освободившегося воздуха. В результате частицы цемента покрываются водными оболочками, которые удерживаются на них дисперсионными силами и силами поляризации.

Кинетику адсорбции воды на поверхности цементных частиц можно проследить по изменению коэффициента внутреннего трения f_r и модуля контактной упругости K_k системы цемент+вода, определившись в лабораторных условиях. Для этой цели были использованы прибор, основанный на принципе принудительного сдвига по конечной плоскости при одноосном сдвиге [5], и стандартные приборы УКБ-1, УКБ-2, ДУК-20, предназначенные для измерения акустических показателей бетона по скорости прохождения продольной и поперечной ультразвуковых волн. Для этих определений использовали пьезопреобразователи с собственной частотой 40 кГц [6]. Пьезопреобразователи одновременно измеряли скорости продольной C_L и поперечной C волн без изменения контакта между датчиками и средой.

При испытании цементного геля на сдвиг величину силы сцепления (предельное напряжение сдвига τ_0) и коэффициент внутреннего трения f_r находили из опытов при различной величине вертикальной (нормальной) нагрузки по формуле Кулона, полагая, что первоначальное сопротивление (напряжение) сдвигу C (по Кулону) соответствует его предельному сопротивлению τ_0 (по Бингаму). Тогда полное сопротивление (напряжение) сдвигу цементного геля τ будет выражаться суммой

$$\tau = \tau_0 + f_r \sigma. \quad (1.4)$$

Уравнение (1.4) изображают прямой, пересекающей ось ординат на расстоянии τ_0 от начала координат, что позволяет определять графически величины f_r и τ_0 .

Скорость распространения ультразвуковой продольной волны изменяется нелинейно в зависимости от концентрации твердой фазы в цементном геле и отражает состояние структурных связей между сольватированными частицами или флокулами (агрегатами частиц) це-

мента. Упругость цементного геля в диапазоне значений водоцементных отношений, не превышающих значений $K_{оп}$ можно определить по обсчету модели трехфазной среды (твердая, жидкая, газообразная) при отсутствии взаимного смещения ее составляющих. В этом случае скорость распространения ультразвуковой волны описывается зависимостью [6]:

$$C^2 = \frac{K_c + K_k}{m_1 \rho_1 + m_2 \rho_2 + m_3 \rho_3}, \quad (1.5)$$

где K_c — модуль объемной упругости среды в ненагруженном состоянии; K_k — контактная упругость, зависящая от внешнего давления; ρ_i , m_i ($i=1, 2, 3$) — соответственно плотность и объемное содержание твердой, жидкой и газообразной фаз.

Для цементного геля K_k можно вычислить по формуле

$$K_k = \frac{0,608}{2(1 + \delta) \cos \theta} \sqrt{\frac{P + P_э}{\left(\frac{1 - \mu_{п1}^2}{E_1} + \frac{1 - \mu_{п2}^2}{E_2} \right)^2 r^2}}, \quad (1.6)$$

где P — внешнее давление; $P_э$ — сила взаимодействия частиц; $\cos \theta$ — параметр упаковки твердой фазы; 2δ — величина раздвижки частиц сольватными слоями воды; $\mu_{п}$, E_1 , E_2 — соответственно, коэффициент Пуассона и модуль Юнга частиц цемента и сольватного слоя; r — радиус частиц.

Результаты экспериментального определения значений коэффициента внутреннего трения и модуля контактной упругости цементного геля в зависимости от $X=V/C: K_{н.г}$ (где $K_{н.г}$ — водоцементное отношение цементного геля нормальной густоты) приведены на рис. 1.11.

Кривые на рис. 1.11, а, б показывают, что зависимости $f_{г}$ и K_k от X имеют сложный вид и характеризуются экстремальными точками а, б, с, d, е, g. По этим кривым можно заключить, что адсорбция воды на поверхности частиц цемента идет вначале активно до $X=0,33$ (точка а), затем она замедляется до $X=0,6$ (точка б) из-за сопротивления, оказываемого защемленным воздухом. С увеличением количества воды затворения вытеснение воздуха ускоряется и частицы облекаются водными оболочками определенной толщины. Этот процесс при $X=0,876$ (точка d) стабилизируется. При утолщении водных оболочек и раздвижке частиц твердой фазы коэффициент внутреннего трения и контактный модуль

упругости убывают до своих наименьших предельных значений, достигаемых при $X=1,65$ (точка g).

Из приведенного следует, что упругость контактов при данном внешнем давлении зависит от силы взаимодействия между частицами, плотности их упаковки, размеров частиц твердой фазы и толщины сольватных оболочек, а также упругих свойств частиц и их сольватных слоев.

Таким образом, оптимальное относительное водосодержание цементного геля $K_{оп}$ может быть для различных видов цемента установлено по $X=0,876$, если $X=1$, что соответствует водоцементному отношению цементного геля нормальной густоты, определяемого по гостированному методу. В таком случае можем написать

$$K_{оп} = 0,876 K_{н.г.} \quad (1.7)$$

Консистенция цементного геля нормальной густоты, несмотря на некоторую условность пенетрометрического метода, характеризуется достаточно стабильными физическими параметрами (свойствами). При содержании воды, соответствующем $K_{н.г.}$, под влиянием легких встряхиваний создаются условия для формирования прочносвязанной структуры цементного геля с плотной пространственной упаковкой обводненных частиц твердой фазы. Такой структуре соответствует: предельное напряжение сдвига (прочность структурных связей при одноплоскостном сдвиге) $\tau_0=265$ Па, коэффициенты вязкости $\mu_v=90$ П и внутреннего трения $f_r=1,27$.

В такой же мере сказанное относится и к кон-

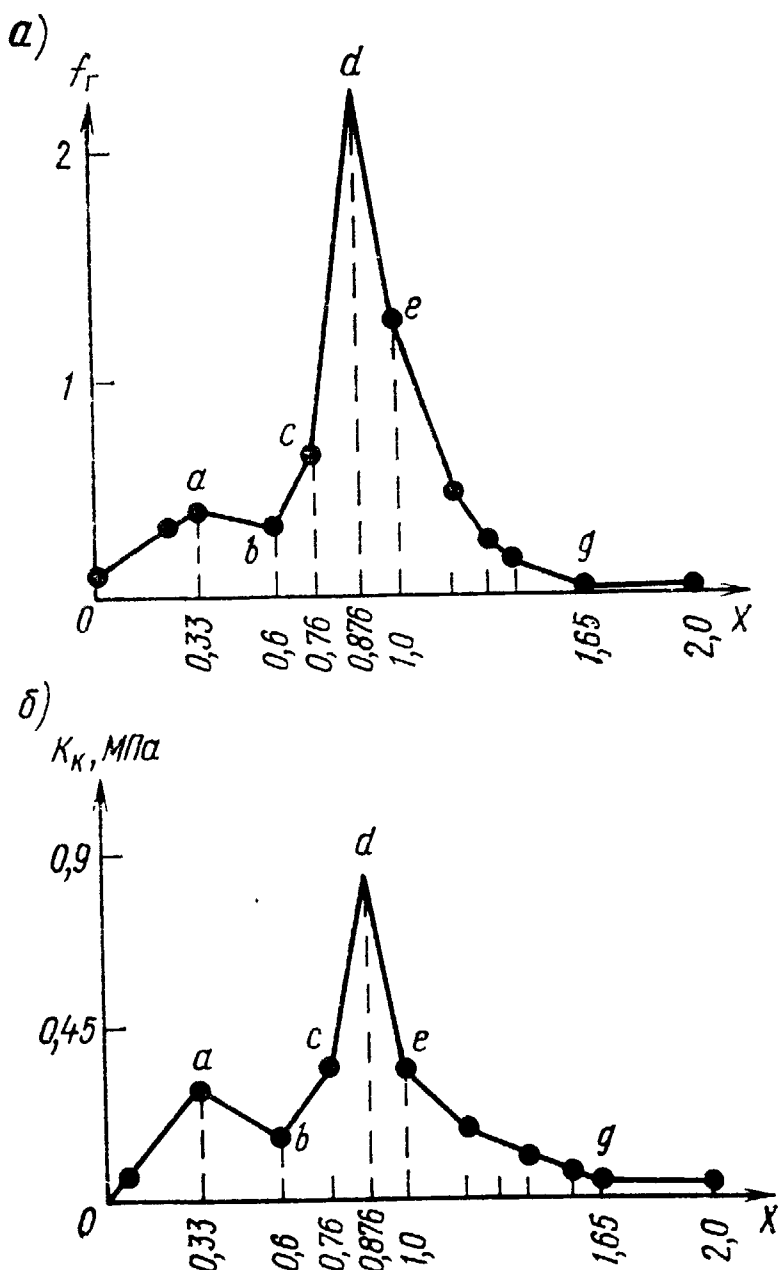


Рис. 1.11. Изменение.

a — коэффициент внутреннего трения f_r ; $б$ — модуля контактной упругости K_k в зависимости от X

систенции, которая достигается при $K_{оп}$. Однако в этом случае связанное состояние системы цемент+вода, состоящей из отдельных цементных агрегатов (комков), достигается при механических воздействиях, способствующих образованию сплошной среды. Для достижения такой структуры необходима высокочастотная вибрация порядка 100 Гц и более, при которой не происходят упругое соударение и отскок отдельных цементных комков в поверхностном слое под влиянием колебательных импульсов.

В отличие от консистенции нормальной густоты, цементный гель при $K_{оп}$ не содержит в ячейках между обводненными частицами цемента капиллярной влаги, оказывающей расклинивающее действие и снижающей поэтому структурную прочность системы цемент+вода.

ТАБЛИЦА 1.3. ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА (НАЛИЧИЯ ДОБАВОК) И ДИСПЕРСНОСТИ ЦЕМЕНТА НА $K_{оп}$ И $K_{н.г}$

Цемент	Удельная поверхность, см ² /г	Минералогический состав, %					Параметры	
		C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	про- чие	K _{н.г}	K _{оп}
Портландский	3400	6	12,5	59	22	0,5	0,242	0,212
Портландский	2300	6,3	12,2	59,5	21,5	—	0,22	0,193
Шлакопортланд- ский:(гранулиро- ванного шлака 60% клинкера 40%)	2700						0,264	0,232
Быстротвердею- щий	2500	5,45	13,15	59	20,5	1,8	0,236	0,207
Портландский	2300	5,5	11,5	60	21	2	0,225	0,197
Пуццолановый портландцемент (34% трепела)	3250	6,6	13,5	52,5	22,4	5	0,285	0,246
Пуццолановый портландцемент (28% трепела)	3100	4,5	20	45,5	25	5	0,2725	0,24
Шлакопортланд- ский	2900	3	9	58	27	3	0,27	0,237
ОБТЦ	5270	7,35	10,7	60,68	19,64	1,63	0,337	0,296
Портландский	2950	6,3	15,7	59,7	16,3	2	0,2525	0,222
»	2950	5,8	9,2	62	21,5	1,8	0,262	0,232
»	3720	5,8	9,2	62	21,5	1,8	0,30	0,264
»	4600	5,8	9,2	62	21,5	1,8	0,33	0,29
»	6150	5,8	9,2	62	21,5	1,8	0,40	0,35

При $X=0,876$ цементный гель характеризуется параметрами: $\tau_0=1040$ Па, $\mu_v=200$ Пз и f_r , близком к 2. Оптимальная влажность $K_{оп}$, как и нормальная — $K_{н.г.}$, для каждого вида цемента зависит от его минералогического состава и дисперсности, а также наличия различных добавок, вводимых в зависимости от технологических и технических причин (табл. 1.3).

Способность цементного геля удерживать определенный объем воды определяется интенсивностью сил взаимодействия между частицами; чем плотнее они упакованы, тоньше водные оболочки, тем меньше структурные ячейки между сольватированными частицами цемента и прочнее удерживается в них вода. Если частицы раздвинуть так, что они уже не способны взаимодействовать одна с другой, то связность структуры нарушается, и цементный гель начинает отслаивать воду. Разобщенные частицы и целые агрегаты из них (флокулы), находясь вначале во взвешенном состоянии, постепенно выпадают в виде осадка, вытесняя воду, слой которой над осадком тем толще, чем больше воды затворения (сверх оптимального количества) содержалось в цементном геле. Как это следует из табл. 1.3, по абсолютной величине водоудерживающая способность цементного геля возрастает с увеличением оптимальной влажности (водопотребности) цемента $K_{оп}$, которая косвенно может быть оценена по нормальному влагосодержанию — $K_{н.г.}$. Предельное значение $K_{пр}$, характеризующее водоудерживающую способность или влагоемкость цементного геля (в состоянии покоя), для различных видов цемента может быть выражена следующими корреляционными зависимостями:

$$K_{пр}=1,65K_{н.г.}, \text{ или } K_{пр}=\frac{1,65}{0,876}K_{оп}=1,87K_{оп}. \quad (1.8)$$

Подобная зависимость между нормальной формовочной (в нашем случае $K_{пр}$) и оптимальной влажностью для большинства глин выражается через коэффициент перерасчета, равный 1,7—1,75, а для гидрослюд, монтмориллонита и каолина — 1,85—2.

Приведенные выше критерии связности цементного геля $K_{оп}$ и $K_{пр}$, которые в свою очередь определяют пределы его пластичности и вязкости, были впервые установлены в работе [4] и затем подтверждены рядом исследователей. Наиболее значительный интерес в этом

отношении представляют результаты определения критериальных значений влагосодержания по магнитному последствию цементного геля [109, 110].

Показано, что явление последствия обусловлено запаздывающим восстановлением равновесия системы цемент+вода, которое было нарушено напряженностью магнитного поля. Такое восстановление происходит благодаря релаксационным процессам, прекращающимся при фазовых превращениях, т. е. при изменениях напряженности внутреннего силового поля в системе цемент+вода.

Если обозначить через κ установившееся показание магнитной восприимчивости, через $\Delta\kappa$ — прирост этой величины во времени, тогда коэффициент магнитного последствия* может быть выражен отношением

$$K_{м.п} = (\Delta\kappa)/\kappa.$$

Для определенного минералогического состава цемента и данной концентрации цементного геля вычисленное значение коэффициента $K_{м.п}$ на каждой стадии формирования его структуры является величиной постоянной. Максимальное значение магнитного последствия совпадает с максимумом удельной магнитной восприимчивости, достигаемой при $X=1$. При $X=0,76$ и $X=1,65$ явление последствия отсутствует и $\Delta\kappa/\kappa=0$ (рис. 1.12).

Из этих данных следует, что значения $K_{пр}$, полученные для различных цементов, полностью совпадают с ранее установленной величиной $X=1,65$. Вместе с тем нижнее значение X , соответствующее $(\Delta\kappa)/\kappa=0$, определено равным 0,76. В этой связи следует заметить, что по последней цифре можно достаточно объективно оценивать определенную стадию образования сольватных оболочек вокруг частиц цемента, однако при этом влагосодержании большая часть сил внутреннего притяжения частиц экранирована газовыми оболочками, в связи с чем требуются значительные внешние нагрузки (давления) для приведения не полностью обводненных частиц цемента во взаимодействие.

При поляризации в магнитном поле отдельные области системы цемент+вода сразу ориентируются по направлению силового поля. В цементном геле при $X=0,76$

* Максимальное проявление магнитного последствия в цементном геле наблюдалось при напряженности магнитного поля $H=320$ Эрстед.

не все частицы твердой фазы имеют вполне развитые водные оболочки, что облегчает поляризацию системы: она происходит мгновенно и соответствует намагниченности χH .

Для цементного геля нормальной густоты величина магнитного последствия и времени релаксации дости-

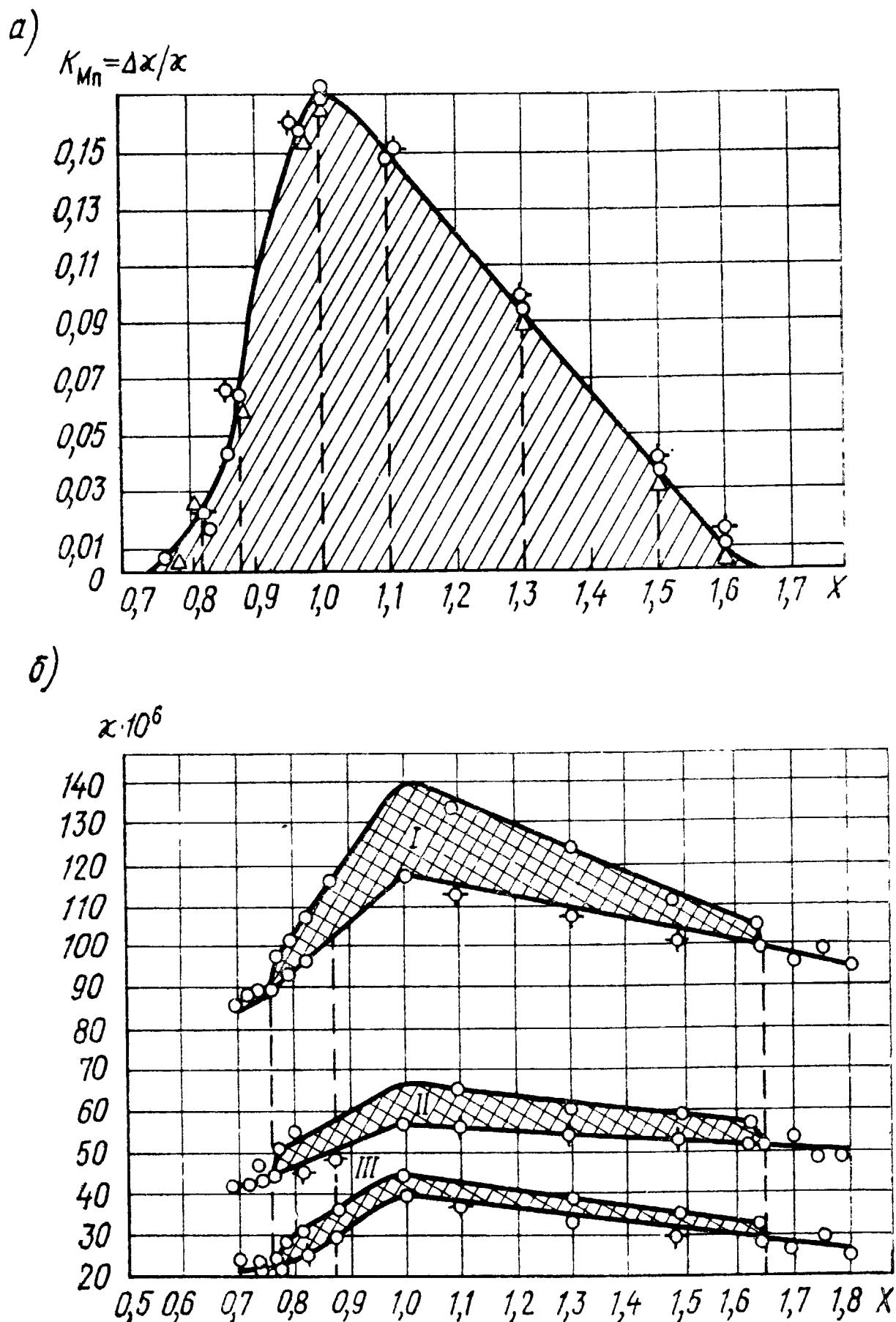


Рис. 1.12. Значения $K_{\text{оп}}$ и $K_{\text{п}}$, определенные по изменению: а — коэффициента магнитного последствия $K_{\text{м.п}}$; б — удельной магнитной восприимчивости χ цементного геля:

I и *II* — портландцементы Кричевского и Волковысского заводов соответственно; *III* — сульфатостойкий цемент Себряковского завода

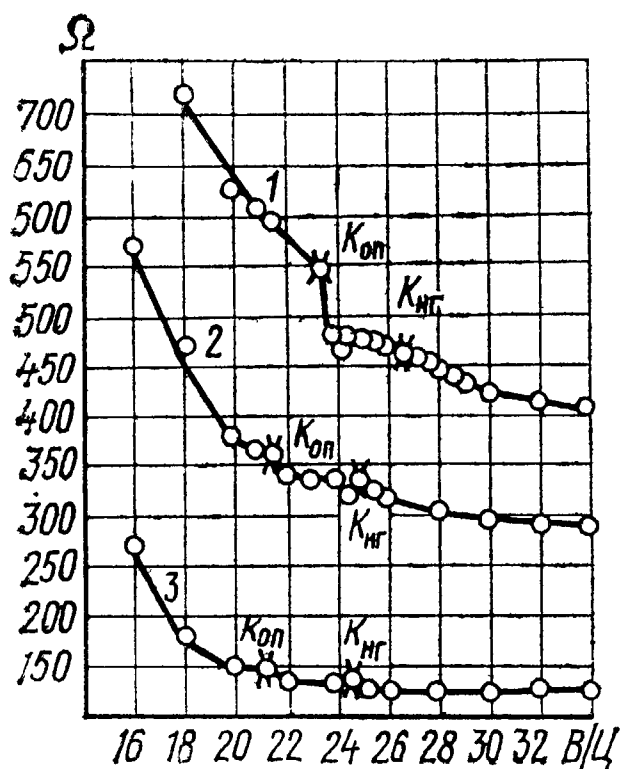


Рис. 1.13. Изменение связности цементного геля в зависимости от его электросопротивления 1, 2, 3 при $X=1$; 1,3 и 1,65 соответственно

При $X \geq 1,65$ явление магнитного последствия и релаксации проявляется также мгновенно (как и при $X=0,76$), поскольку в этом случае сольватированные частицы не в состоянии взаимодействовать друг с другом, так как они разобщены. Такая система неустойчива, седиментирует с водоотделением, в ней происходит перенос вещества с относительной скоростью, пропорциональной гравитационному ускорению, поэтому в разбавленном геле (суспензии) последствие отсутствует и время релаксации равно нулю, т. е. новое магнитное состояние системы устанавливается мгновенно. Через 45 мин в цементном геле (при $X=1,65$) и по истечении 65 мин в суспензиях (при $X=1,8$) завершаются седиментационные процессы, ведущие к образованию осадка, и частицы начинают взаимодействовать друг с другом. С этого момента явления релаксации и магнитной восприимчивости протекают так же, как и в связанной системе, т. е. в цементном геле при X в пределах 0,876—1,65.

То, что значение $X=0,76$ не характеризует оптимальное влагосодержание цементного геля, следует из результатов исследований водопотребности цементов по изменению электрического сопротивления цементного геля при различных значениях B/Ω [111]. Установлено, что на кривых электросопротивления (рис. 1.13) вырисовываются две сингулярные точки; первая совпадает со зна-

гает максимального значения, так как при $X=1$ сольватированная твердая фаза наиболее плотно упакована, а поэтому требуется значительный промежуток времени для преодоления сил взаимодействия между ними и установления нового энергетического состояния при поляризации цементного геля в магнитном поле. С увеличением водосодержания время релаксации и коэффициент магнитного последствия уменьшаются вследствие наличия в цементном геле свободной воды.

чениями оптимальной влажности $K_{оп}$, а вторая — с нормальной влажностью $K_{н.г.}$, определяемой по ГОСТ 310—60. Четкость фиксации по изменению электросопротивления характерных значений влагосодержания цементного геля зависит от минералогического состава цемента, существенно влияющего на степень ослабления поляризационной плотности электрического тока. Третья сингулярная точка, соответствующая $K_{пр}$, на кривых электросопротивления не отмечается вовсе, так как избыток жидкой фазы разобщает токопроводящие мостики в цементном геле.

Водоудерживающая способность цементного геля, соответствующая $K_{пр}=1,65 K_{н.г.}$, не является в общем случае его физической константой, так как в зависимости от характера механического воздействия на цементный гель количество удерживаемой им воды может возрасти или уменьшиться.

Известно, что наравне с относительно крупными частицами в цементном порошке содержатся коллоидные фракции, энергетическое состояние которых определяется избытком свободной поверхностной энергии. Укрупнение (агрегирование) таких частиц происходит самопроизвольно, обуславливая уменьшение свободной энергии F_c , зависящей от поверхностного натяжения σ_n дисперсионной среды (воды). Основной вклад в изменение свободной энергии частиц с удельной поверхностью S вносят находящиеся в межфазовой поверхности атомы (ионы), что может быть выражено в виде $dF_c = \sigma_n dS$.

В соответствии с этим коллоидные частицы термодинамически неустойчивы и их временная стабильность обусловлена наличием энергетического барьера, препятствующего сближению и агрегированию частиц на сравнительно малых расстояниях одна от другой (флокуляция).

Устойчивость к флокуляции определяется условием, чтобы силы отталкивания, обусловленные перекрытием диффузного двойного электрического слоя из противоионов вокруг частиц, превышали на определенном расстоянии силы молекулярного притяжения. Это условие в «сухом цементе» не соблюдается, так как диффузная часть двойного электрического слоя при отсутствии жидкой (дисперсионной) среды не образуется. В связи с этим при слеживании цемента в силосах в контактах между мельчайшими частицами проявляются слабодействую-

щие молекулярные силы притяжения, способствующие возникновению отдельных флокул различного размера (комкование).

При затворении цемента водой в процессе перемешивания мелкие флокулы не дезагрегируются, а более крупные распадаются на отдельные микрообъемы, поэтому независимо от концентрации твердой фазы цементный гель следует рассматривать как неоднородную дисперсионную систему, состоящую из микроагрегатов и отдельных частиц, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Такое объединение различных по крупности микроагрегатов (разделенных тонкими прослойками дисперсионной среды) приводит к образованию коагуляционной структуры. При разрушении связей между твердыми микрообъектами, сопровождающемся кратковременным нарушением сплошности диффузных слоев дисперсионной среды, происходит дефлокуляция (пептизация) во всем объеме цементного геля и создаются условия для обводнения дезагрегированных частиц и возникновения нового энергетического состояния. В этом случае относительная стабильность цементных частиц обуславливается защитными свойствами образующихся диффузных двойных электрических слоев из противоионов. В этой связи следует особо отметить, что устойчивость дисперсных систем, к каким относится концентрированный цементный гель, зависит главным образом от распределения ионов вокруг цементных частиц. При соприкосновении двух фаз (твердой и жидкой) частицы получают избыточный поверхностный заряд в виде электронов или адсорбированных ионов, который со стороны раствора компенсируется равным по величине, но противоположным по знаку зарядом (противоионами). Из-за электростатического притяжения противоионы располагаются в непосредственной близости от электрода (частицы); определенное число противоионов составляют неподвижный гельмгольцевский слой (аналогично обкладке плоского конденсатора), а остальные распределены диффузно (штерновский слой) под действием теплового (броуновского) движения. Таким образом, в рассматриваемом случае, связанном с процессом стабилизации цементного геля, водоудерживающая способность его должна возрасти вследствие гомогенизации системы, т. е. возникновения непосредственных контактов между дезагрегированными цементными частицами.

Как это показано в работе [4], дезагрегация цементных микрообъектов достигается при обработке цементного геля в акустическом поле, создаваемом высокочастотными и ультразвуковыми колебаниями. При таком воздействии водоудерживающая способность цементного геля возрастает и по аналогии с (1.8) ее можно выразить корреляцией.

$$K_{\text{пр}} = 1K_{\text{н.г.}} \quad (1.9)$$

При использовании зависимости (1.9) параметр $K_{\text{н.г.}}$ определяют пенетрометрическим методом по нормальной густоте цементного геля, не обработанного в соответствующем акустическом поле. Между тем, если цементный гель нормальной густоты подвергнуть пептизирующему действию высокочастотной вибрации, то пенетрометрическим методом легко обнаружить недостаток воды затворения для получения необходимой консистенции. После повторного определения с учетом добавки воды значение $K_{\text{н.г.}}$ возрастает на 1,216, и тогда

$$K'_{\text{н.г.}} = 1,216K_{\text{н.г.}} \quad (1.10)$$

Подставив в (1.8) вместо $K_{\text{н.г.}}$ его значение из (1.10), получим

$$K_{\text{пр}} = 1,65K'_{\text{н.г.}}, \text{ или } K_{\text{пр}} = 1,87K_{\text{н.г.}} \quad (1.11)$$

Следовательно, и при гомогенизации цементного геля, достигаемого пептизацией цементных микрообъектов, водоудерживающая способность системы может быть выражена корреляционными коэффициентами, установленными для нестабилизированного цементного геля.

В физическом отношении возросшая водоудерживающая способность цементного геля характеризуется новым энергетическим состоянием, обусловленным увеличением дисперсности частиц, количеством взаимных контактов между цементными частицами и уменьшением сечений межзерновых пространств (пор), заполненных водой.

1.7. КОНТРАКЦИЯ (СТЯЖЕНИЕ) ОБЪЕМА СИСТЕМЫ ЦЕМЕНТ+ВОДА

Цементная частица обладает зарядом, если на ее поверхности имеются свободные связи, которые возникают в процессе адсорбции ионов цементной частицей. Кристаллические решетки цементных минералов, являющихся основным поглощающим комплексом, находятся в

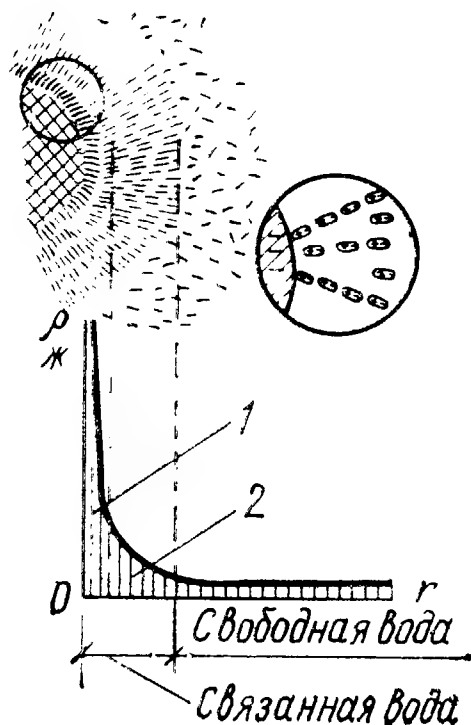


Рис. 1.14. Распределение плотностей жидкости при гидратации цементной частицы

1 — прочносвязанная (адсорбционная); 2 — рыхлосвязанная (диффузная) жидкость (по аналогии со схемой Н. А. Цитовича)

электростатическом равновесии, т.е. сумма их зарядов равна нулю. В водной среде в процессе ионного обмена на внутренних поверхностях составляющих частицы цемента минералов возникают некомпенсированные заряды (свободные связи), которые

в основном и вызывают гидратацию частиц. В этом случае на поверхности твердой фазы в водной среде появляется слой зарядов, прочно скрепляющихся с основной ее массой. Против этого слоя в водной среде расположен второй слой зарядов противоположного знака, прочно связанный с первым слоем электростатическими силами. Однако второй слой не компенсирует полностью всех зарядов на поверхности цементной частицы.

На некотором расстоянии от поверхности раздела двух фаз в жидкости появляются заряды такого же знака, что и заряды второго слоя, которые уже менее связаны со слоем зарядов на поверхности цементной частицы. Эти заряды характеризуются некоторой подвижностью (флуктуацией), всевозрастающей по мере удаления от поверхности частицы. Такие заряды (ионы) образуют вокруг цементной частицы так называемую ионную атмосферу или диффузный слой, толщина которого может изменяться в зависимости от физико-химических свойств среды.

Полярные молекулы воды, внедряясь в электрическое поле поверхности частицы, ориентируются определенным образом и, группируясь вокруг ионов диффузного слоя, образуют гидратные (сольватные) оболочки (рис. 1.14). При этом вследствие высокой полярности молекул воды водные оболочки диффузного слоя достигают значительной толщины. Принимая во внимание изложенное в п. 1.4, можно заключить, что вследствие переориентации диполей воды свойства ее значительно изменяются: возрастают плотность и вязкость, поэтому нельзя такую

жидкость (ионный раствор) называть водой, химическая формула которой H_2O . Среду из ориентированных диполей необходимо отличать от обычной воды: ее можно именовать модифицированной, или полимерной жидкостью, подразумевая под этим ионный раствор.

При сближении (взаимодействии) сольватированных, по изложенной схеме, цементных частиц до расстояния, на котором молекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы притяжения перекрывают действие слабых сил отталкивания, частицы сцепляются. В этом случае между взаимодействующими поверхностями, как правило, сохраняются очень тонкие прослойки жидкой фазы (адсорбционные слои), предотвращающие непосредственный контакт и тем самым укрупнение частиц. Такие системы устойчивы и образуют коагуляционные структуры цементного геля различных типов; отличаются малой энергией разрушения связей (редиспергирования). Значительное развитие сольватных оболочек (достигаемое при $X=1,65$) может привести к полному экранированию молекулярных сил, связывающих частицы, и, наоборот, при уменьшении толщины прослоек жидкой фазы между частицами цементный гель приобретает свойства, присущие хрупким телам и отличается относительно большей прочностью (например, при $X=0,876$), чем в стадии пластического состояния, обусловленного избыточным содержанием жидкой фазы (при $X>0,876$).

По мере увеличения объема воды затворения сверх того количества, при котором образуются сольватные оболочки, часть ее располагается между сольватированными частицами и механически удерживается в «порах» цементного геля. По своим свойствам эта вода, как и поверхностные слои диффузной воды, может быть отнесена к рыхлосвязанной. Содержание поровой жидкости в цементном геле может изменяться в зависимости от внешнего давления, приложенного при его уплотнении (обработке).

При механических воздействиях, например при центрифугировании, вакуумировании и др., происходит отслоение (отжатие) поровой жидкости из цементного геля и тем значительнее, чем больше величина внешнего давления.

Формирование коагуляционной структуры цементного геля сопровождается сжатием (контракцией) его объема. Это явление возникает через 10—15 мин после за-

творения цемента водой и достигает своего максимума в стадии завершения коагуляционного структурообразования и затем экспоненциально убывает в процессе формирования и упрочнения кристаллогидратной структуры цементного камня (микробетона по В. Н. Юнгу).

Механизм контракции цементного геля обусловлен следующими физико-химическими процессами [4, 89]:

1) достижением полного смачивания частиц и вытеснением с их поверхности адсорбированного воздуха;

2) сорбцией воды поверхностью и наружными порами смачиваемых частиц, сопровождающейся более плотной упаковкой ориентированных молекул пленочной воды;

3) образованием ионной среды вокруг частиц цемента (в результате поверхностного растворения составляющих минералов), ведущим к увеличению количества связанной воды;

4) изменением плотности частиц цемента и «воды» при образовании кристаллогидратов.

Выразим аналитически контракционное изменение объема цементного геля на стадиях, соответствующих приведенным в пп. 1, 2 и 3.

Выделим мысленно некоторый объем «сухого» цемента и уплотним его так, чтобы частицы соприкасались, и предположим, что между ними действуют силы притяжения. Мы получим капиллярно-пористое тело, поры которого заполнены воздухом. Если плотность частиц цемента (объемную массу рассматриваемого тела без пор) обозначить $\rho_{\text{ц}}$, а пористость такого искусственного безводного цементного камня $m_{\text{ц}}$, тогда его объемную массу $\rho_{\text{и}}$ можно выразить зависимостью

$$\rho_{\text{и}} = \rho_{\text{ц}} (1 + m_{\text{ц}}) \quad (1.12)$$

При массе навески цемента $Ц$ объем пористого тела будет равен

$$V_{\text{п}} = \frac{Ц}{\rho_{\text{и}}} \quad (1.13)$$

Предположим теперь, что вокруг частиц цемента образовались сольватные оболочки (нарушив первичные силы взаимодействия между частицами) и поры заполнены водой. В этом случае прежний объем пористого тела несколько возрастет (вследствие раздвижки пленками воды частиц цемента) и наступит новое состояние энергетического равновесия между сольватированными

частицами. Как это было ранее отмечено, заводской цемент содержит гигроскопическую влагу, поэтому ее мы не учитываем. В связи с изменением плотности адсорбированной жидкости приращение объема рассматриваемого тела от раздвижки частиц цемента будет несколько меньше объема воды, расходуемого на их обводнение т. е. $V_{ад} = B_{ад}/\rho_{ж}$, где $\rho_{ж}$ — плотность сольватного слоя жидкости (см. рис. 1.14). Если $B_{я}$ — масса воды (плотностью $\rho_{ж} = 1$ г/см³), заключенная в структурных ячейках (порах) между сольватированными частицами цемента, тогда объем образовавшегося цементного геля (в пределах значений X от 0,876 до 1,65), с учетом адсорбированной жидкости, может быть записан в виде

$$V_{г} = \zeta \left[\frac{1}{\rho_{и}} + \frac{B_{ад}}{\zeta \rho_{ж}} + \frac{B_{я}}{\zeta} \right]. \quad (1.14)$$

Выражение (1.14) является уравнением контракционного объема цементного геля, формирующегося в результате активизации сил взаимодействия между частицами цемента при вытеснении водой затворения газовых оболочек и образовании на их поверхности сольватных слоев жидкости.

Учитывая, что $B_{ад}/\zeta = 0,876 K_{н.г}$, а $B_{я}/\zeta = K_{н.г}(X - 0,876)$, где X — характеризует общее водосодержание в цементном геле, подставляя это значение в (1.14), получим:

$$V_{г} = \zeta \left\{ \frac{1}{\rho_{и}} + \frac{K_{н.г}}{\rho_{ж}} [0,876 + \rho_{ж}(X - 0,876)] \right\}, \quad (1.15)$$

Количество адсорбированной жидкости, толщина сольватных слоев и их плотность могут меняться в значительных пределах в зависимости от минералогического состава и дисперсности цемента, содержания в нем различного рода добавок и количества воды затворения в цементном геле. Все это затрудняет пользование уравнением (1.15), если не принять некоторые упрощающие допущения. В этой связи положим, что толщина и плотность сольватной жидкости в пределах значений X от 0,876 до 1,65 являются постоянными и для $X = 0,876$ примем, согласно данным работы [4], $\rho_{ж} = 1,5$ г/см³.

Второе слагаемое в уравнении (1.15) выражает в дифференцированном виде влияние B/ζ на формирование объема цементного геля. Если считать, что $\rho_{ж}$ — средневзвешенная плотность жидкости в цементном геле

при любом значении X в указанных пределах, можно написать равенство

$$\frac{1}{\rho_{\text{ж}}} X K_{\text{н.г}} = \frac{K_{\text{н.г}}}{1,5} [0,876 + 1,5 (X - 0,876)]. \quad (1.16)$$

Решив (1.16) относительно $\rho_{\text{ж}}$, получим

$$\rho_{\text{ж}} = \frac{X}{X - 0,292} \rho_{\text{в}}; \quad \rho_{\text{в}} = 1 \text{ г/см}^3. \quad (1.17)$$

Следовательно, в окончательном виде контракционный объем цементного геля может быть выражен зависимостью, в которой не будет явно фигурировать плотность адсорбированной жидкости, т. е.

$$V_{\text{г}} = C \left[\frac{1}{\rho_{\text{и}}} + K_{\text{н.г}} (X - 0,292) \right]. \quad (1.18)$$

Пользуясь формулой (1.17), определим пределы изменения $\rho_{\text{ж}}$, г/см³, в цементном геле при $0,876 \leq X \leq 1,65$:

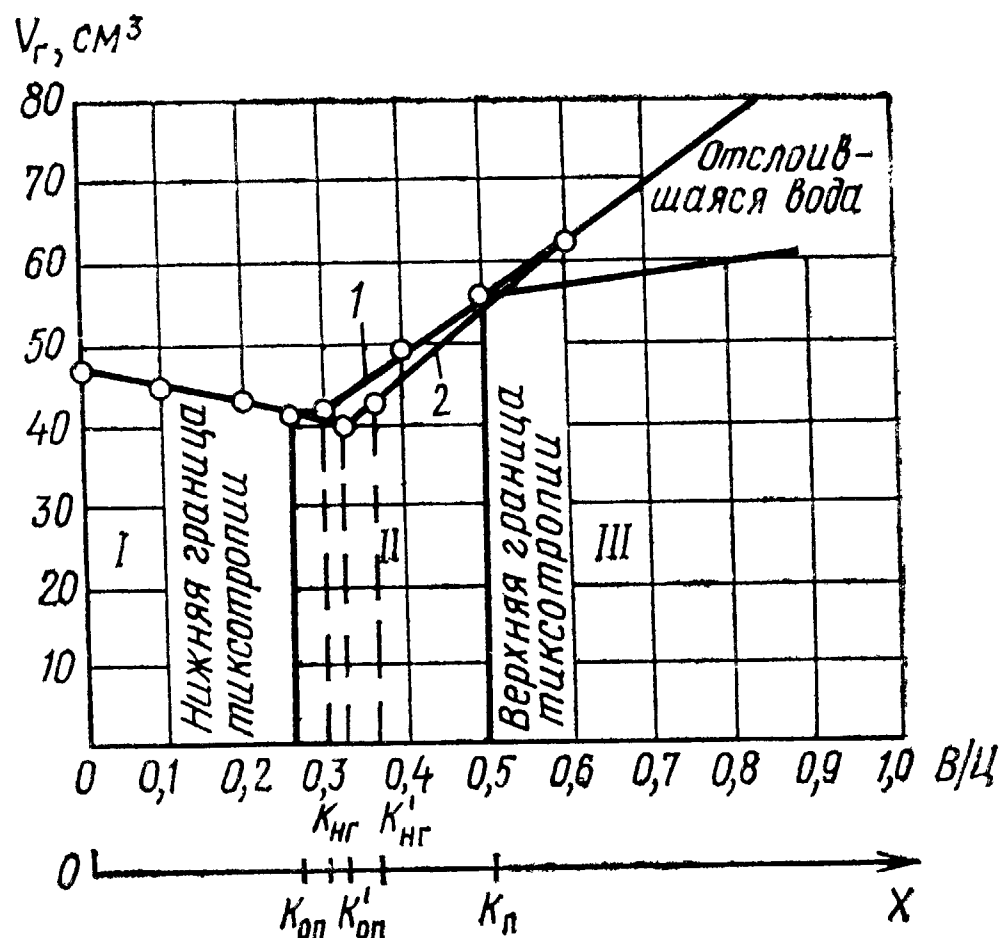
X	0,876	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,65
$\rho_{\text{ж}}$	1,5	1,42	1,36	1,32	1,29	1,265	1,245	1,22	1,21

По вычисленным значениям $\rho_{\text{ж}}$ можно заключить, что с увеличением содержания воды плотность жидкости в цементном геле снижается, а толщина сольватных оболочек возрастает, при этом интенсивно в диапазоне изменений значений X от 0,876 до 1,3 и малоощутимо при $X > 1,3$. При введении в цементный гель пластифицирующих добавок и ускорителей твердения величины $\rho_{\text{ж}}$ соответственно уменьшаются из-за экранирования добавками поверхностных электростатических сил, обуславливающих притяжение молекул воды и их ориентацию в сольватных оболочках. Вместе с этим уменьшаются также абсолютные значения $K_{\text{н.г}}$ для всех видов портландцементов.

Отсюда следует, что формула (1.18) учитывает изменение толщины и плотности сольватной оболочки, а также влияние общего содержания жидкой фазы в цементном геле в интервале X от 0,876 до 1,65. Величины $\rho_{\text{ж}}$, рассчитанные по формуле (1.17), согласуются с результатами экспериментальных и теоретических исследований, приведенных в работе [55].

Рис. 1.15. Изменение контракционного объема системы цемент+вода в зависимости от X

1 — при виброуплотнении 50 Гц; 2 — при высокочастотном уплотнении 200 Гц; I, II и III — зоны сыпучести, связности, седиментационного осадка, соответственно



Входящая в уравнение (1.18) величина $\rho_{и}$ находится в определенной связи с $K_{н.г}$, интегрально отражающей влияние минералогического состава, добавок и дисперсности цемента, и может быть при вычислении V_r взята из табл. 1.4 [4, 7].

По уравнению (1.18) достигаются более удовлетворительные совпадения с экспериментальными данными, чем при вычислении по абсолютным объемам; главное достоинство уравнения (1.18) в том, что оно открывает, как это было показано в работе [4], более широкие возможности для исследования не только свойств цементно-

ТАБЛИЦА 1.4. ЗНАЧЕНИЯ $\rho_{и}$ ДЛЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Параметры	Значения $K_{н.г}$							
	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,315
$\rho_{ц}$	3,2	3,15	3,12	3,10	3,05	2,98	2,95	2,9
$\rho_{и}$	2,72	2,69	2,65	2,62	2,59	2,54	2,48	2,47

го геля, но и формирующейся, как бы на его «фоне», кристаллогидратной структуры цементного камня.

Общий вид экспериментальной зависимости $V_r = f(B/C)$ для портландцементов, определенной при изменении B/C в интервалах его значений, взятых через 0,1, приведен на рис. 1.15.

На рис. 1.15 видно, что по мере добавления воды к цементу происходит постепенное сближение его частиц вследствие вытеснения воздуха (газов) и активизации по этой причине сил взаимодействия между частицами, достигающих максимальной величины при $V/C = 0,876 K_{н.г.}$. После этой критериальной точки, соответствующей нижнему пределу связности цементного геля, при котором еще проявляются его упругопластические свойства, с увеличением количества добавляемой воды частицы твердой фазы раздвигаются, так как утолщаются сольватные оболочки и пространство между ними заполняется водой.

Закономерное увеличение контракционного объема цементного геля следует по наклонной прямой до $V/C = 1,65 K_{н.г.}$, а затем наступает качественный скачок, обусловленный нарушением структурной связности системы. Разобщенные частицы и отдельные микроагрегаты (флокулы) твердой фазы образуют более крупные комплексы и под действием собственной массы сепантируют (оседают), вытесняя при этом жидкость. Таким образом, формируется «осадочная» структура цементного геля со случайными связями (контактами) между отдельными агрегатами. Такая структура неустойчива и крайне неоднородна во всем объеме осадка.

Здесь следует отметить, что на участке $V/C = 0,876 K_{н.г.}$ и $V/C = K_{н.г.}$, функция $V_r = f(V/C)$ выражается прямым отрезком, параллельным оси V/C , т. е. в этом интервале $V_r = \text{const}$. Объясняется это одинаково плотной упаковкой частиц цемента при $V/C = 0,876 K_{н.г.}$ и $V/C = K_{н.г.}$. В первом случае пространство между сольватированными частицами заполнено воздухом, а во втором — жидкой фазой. Коль скоро в этом интервале $V_r = f(V/C)$ не является непрерывной функцией, контракционный объем цементного геля при $V/C = 0,876 K_{н.г.}$ и $V/C = K_{н.г.}$ следует вычислять по значению $V/C = K_{н.г.}$.

При выводе уравнения (1.18) предполагалось, что каждая частица твердой фазы имеет сольватную оболочку и формируется упорядоченная структура цементного геля с равномерным распределением воды во всем его объеме. В действительности же структура цементного геля существенно отличается от такой идеальной модели, так как практически очень трудно добиться равномерного распределения частиц цемента и воды даже при уплотнении цементного геля.

Фактически цемент состоит в основном из агрегированных дисперсных частиц, в связи с чем при перемешивании с водой происходят неполная их дезагрегация и обводнение. В результате этого образуется система с неравномерным распределением воды в ее объеме, в котором содержится определенное количество «сухих» частиц, заключенных внутри цементных агрегатов. Поэтому X или V/C характеризуют лишь общее содержание воды в цементном геле, в то время как в отдельных частях его объема количество воды может существенно отличаться в ту или иную сторону, т. е. консистенция цементного геля неодинакова во всей его массе. В соответствии с изложенным следует различать три основных вида структур цементного геля [5], а именно компактную (от $X=0,876$ до $X=1,3$); групповую замкнутую от $X>1,3$ до $X=1,65$ и групповую разобщенную при $X>1,65$ (рис. 1.16).

Образование указанных структурных форм подтверждается результатами измерения скорости прохождения продольной ультразвуковой волны C_L в свежееуплотненных образцах цементного геля при изменении X от 0 до 2 [6]. На кривой изменения C_L имеются четыре характерные точки: a, b, c, d , соответствующие значениям $X: 0,325; 0,876; 1,3; 1,65$ (рис. 1.17). Пик b сигнализирует об образовании структуры с относительно прочными связями между сольватированными частицами твердой фазы. Далее с увеличением количества воды частицы раздвигаются, и при $X \geq 1,3$ формируются групповые структуры (замкнутые и разобщенные). Водяные «мешки», имеющиеся в разобщенной структуре (среда с неравномерным акустическим импедансом), способствуют сильному поглощению акустического сигнала, что снижает скорость волны C_L . С преобладанием жидкой фазы $X \geq 1,65$ скорость звука возрастает и в пределе приближается к скорости звука в воде. Здесь надо отметить, что компактные участки в цементном геле из-за неравномерного распределения воды в нем могут чередоваться с очаговыми включениями с менее плотной групповой замкнутой структурой.

Экспериментальные проверки уравнения (1.18) показали, что вычисленные по нему объемы удовлетворительно согласуются с опытными данными в случае уплотнения цементного геля кратковременным вибрированием с частотой 50 Гц, центрифугированием, вакуумировани-

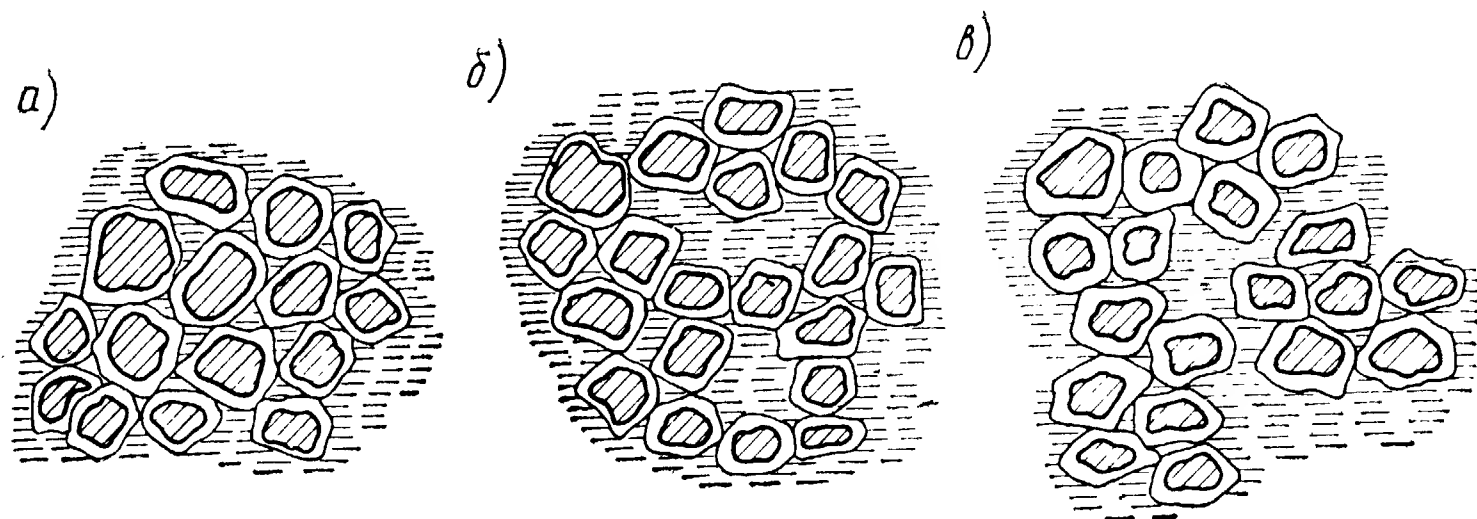


Рис. 1.16. Виды структур цементного геля

a — компактная; *б* — групповая замкнутая; *в* — групповая разомкнутая

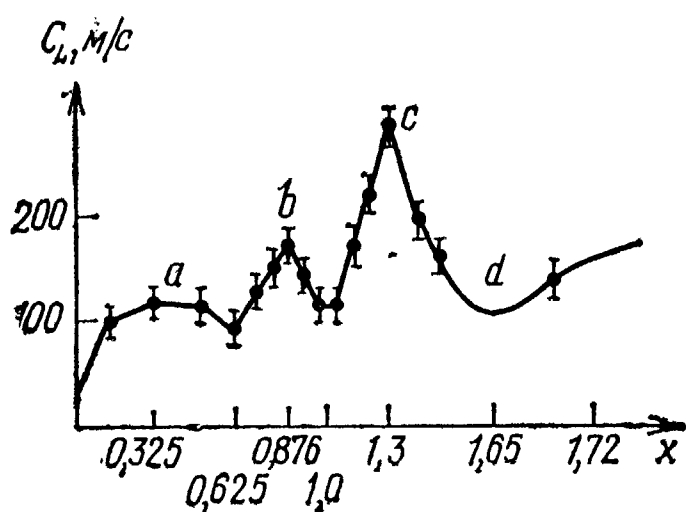


Рис. 1.17. Изменение скорости звуковой продольной волны C_s в цементном геле при различных значениях X

ем, т. е. средствами механического воздействия, не вызывающими ощутимых изменений структурной неоднородности цементного геля. На этом основании можно считать, что значения $\rho_{ж}$, определенные по формуле (1.17), и уравнение (1.18) не отвечают условию, когда вся твердая фаза в дезагрегированном состоянии взаимодействует с

водой при их равномерном распределении во всем объеме цементного геля. Другими словами, уравнение (1.18) выражает изменение $V_T = f(B/C)$ структурно-неоднородного цементного геля, т. е. такого, каким он получается при обычных способах приготовления и уплотнения (формования).

При обработке цементного геля в акустическом поле со звуковым или ультразвуковым частотным спектром происходит дополнительная контракция объема цементного геля вследствие пептизации (дезагрегации) комплексов твердой фазы, вытеснения воздуха и перераспределения воды, сопровождающаяся адсорбционным поглощением ее обнажающимися «сухими» поверхностями частиц [4, 8, 144]. В связи с этим существенно уменьшается толщина пленочной воды и возрастает ее плотность.

Поясним сказанное следующими аналитическими выкладками. При дополнительной контракции объема цементного геля в интервале X от 0,876 до 1 жидкая фаза из него практически не отжимается, а поэтому $V = \text{const.}$ и $C = \text{const.}$ На этом основании можно записать:

$$C \times K'_{н.г} / \rho_{ж} [0,876 + \rho_{ж} (X - 0,876)] = \text{const.} \quad (1.19)$$

В результате дезагрегации флокул возрастает дисперсность цемента и как следствие этого — его адсорбционная способность, которая теперь уже будет определяться величиной $K'_{н.г} > K_{н.г}$.

Допустим, что при $X=1$ в процессе перераспределения жидкой фазы вся она окажется адсорбционно связанной. Тогда в промежутках между сольватированными частицами жидкой фазы не окажется, и новое физическое состояние цементного геля определится параметром $X=0,876$. В соответствии с изложенным можно записать

$$0,876 K'_{н.г} = K_{н.г} [0,876 + \rho_{ж} (X - 0,876)]. \quad (1.20)$$

В указанном случае контрактционный объем V_r вычисляем по $X=1$, принимая $\rho_{ж}=1,5$, как для $X=0,876$. После подстановки в (1.20) получим ранее приведенную зависимость (1.10), т. е. $K'_{н.г}=1,216 K_{н.г}$.

Так как количество жидкой фазы в рассматриваемых случаях не изменяется, а объем цементного геля уменьшается, должна возрасти плотность адсорбированной жидкости из-за уменьшения ее толщины на поверхности твердой фазы. Выразить это условие можно следующим образом:

$$\frac{0,876 K_{н.г}}{1,5} = \frac{1,216 \cdot 0,876 K_{н.г}}{\rho_{ж}}, \quad (1.21)$$

отсюда

$$\rho_{ж} = 1,824 \text{ г/см}^3. \quad (1.22)$$

Таким образом, получено прямое подтверждение тому, что в результате увеличения дисперсности и внутреннего перераспределения жидкой фазы в цементном геле действительно возрастает адсорбционная способность цемента и плотность жидкой фазы на поверхности частиц твердой фазы. В этом случае высвобождается дополнительная поверхностная энергия, которая, стремясь уменьшить свой избыточный потенциал, способствует большему сближению частиц твердой фазы и, как

следствие этого, обуславливает проявление дополнительной контракции цементного геля.

Подставив в уравнение (1.15) вместо $\rho_{ж}$ его новое значение $1,824 \text{ г/см}^3$, после преобразований получим

$$V_r = C [1/\rho_{ж} + K_{н.г} (X - 0,396)]. \quad (1.23)$$

Изменение плотности воды в цементном геле можно определить из условия

$$\frac{1}{\rho_{ж}} X K_{н.г} = K_{н.г} (X - 0,396),$$

отсюда

$$\rho_{ж} = \frac{X}{(X - 0,396)} \rho_{в}; \quad \rho_{в} = 1 \text{ г/см}^3. \quad (1.24)$$

По формуле (1.24) определим значения $\rho_{ж}$, г/см^3 , при X в пределах от 0,876 до 2,1:

X	0,876	1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	2,1
$\rho_{ж}$	1,824	1,66	1,49	1,44	1,39	1,355	1,325	1,3	1,28	1,26	1,24	1,22

Значения $\rho_{ж}$ закономерно убывают по мере увеличения водосодержания в цементном геле и при X , равном 2,1, $\rho_{ж}$ соответствует такому же значению, как и при $X=1,65$. Отсюда заключаем, что при дефлокуляции адсорбционная способность цемента и водоудерживающая способность цементного геля возрастают, так как в этом случае достигается равномерное распределение частиц твердой и жидкой фаз во всем объеме цементного геля. Столь значительные плотности граничных слоев жидкости обуславливаются, по всей вероятности, не только специфической ориентацией полярных молекул воды, но и диффузным характером распределения ионов растворенных веществ под влиянием электростатического поля вблизи заряженных поверхностей или поля молекулярных сил и связанной с ней избирательной адсорбцией растворенных веществ. Следовательно, и в этом случае под плотностью граничных слоев воды надо подразумевать плотность ионного раствора, образующегося при гидратации и гидролизе частиц цемента и главным образом минералов C_3A , C_4AF , C_3S , CaO и гипса.

По контракционному объему цементного геля можно определить его объемную массу. Если C и B — масса цемента и воды, то, разделив сумму этих масс на V_r , получим

$$\gamma_r = \frac{1 + X_B K_{н.г}}{\frac{1}{\rho_{и}} + \frac{X}{\rho_{ж}} K_{н.г}}. \quad (1.25)$$

Имея опытные значения объемной массы γ_r , нетрудно вычислить плотность жидкой фазы, решив (1.25) относительно $\rho_{ж}$:

$$\rho_{ж} = \frac{X K_{н.г} \gamma_r}{(1 + X_B K_{н.г}) - \frac{\gamma_r}{\rho_{и}}}, \quad (1.26)$$

где X_B — характеристика массы воды; X — характеристика объемного содержания ее в цементном геле.

Допустим, что требуется определить γ_r структурно-неоднородного цементного геля при $K_{н.г}=0,25$ и $\rho_{и}=2,69$ т/м³. По формуле (1.25) для $X_B=0,876$ получим

$$\gamma_1 = \frac{1 + 0,876 \cdot 0,25}{\frac{1}{2,69} + \frac{1}{1,41} 0,25} = 2,22 \text{ т/м}^3.$$

При $B/C=K_{н.г}$ будем иметь

$$\gamma_r = \frac{1 + 0,25}{\frac{1}{2,69} + \frac{1}{1,41} 0,25} = 2,28 \text{ т/м}^3.$$

Если цементный гель подвергнуть механической обработке, способствующей пептизации цементных флокул, то количество воды, необходимое для достижения консистенции нормальной густоты, надо увеличить до $K_{н.г}=0,268$, так как при прежнем его значении 0,25 оптимальное влагосодержание $K_{оп}$ окажется меньше, чем $1,216 K_{оп}$, т. е. $0,219 < 0,234$, и при этом условии не будет формироваться плотная структура дефлокулированного цементного геля из-за отрицательного влияния защемленного воздуха. Следовательно, для получения сопоставимых данных исходные параметры должны иметь значения: $K_{н.г}=0,268$ и $\rho_{и}=2,69$ т/м³. Согласно формуле (1.25), при $X=0,876$ получим

$$\gamma_r = \frac{1 + 0,876 \cdot 0,268}{\frac{1}{2,69} + \frac{1}{1,66} 0,268} = 2,32 \text{ т/м}^3;$$

при $X=1$ объемная масса цементного геля будет равна

$$\gamma_r = \frac{1 + 0,268}{\frac{1}{2,69} + \frac{1}{1,66} 0,268} = 2,38 \text{ т/м}^3.$$

Максимальный прирост γ_r соответствует при $X=0,876$ и 1, порядка 5%, и по мере увеличения содержания воды прирост объемной массы от гомогенизации цементного геля снижается. При $X=1,65$ для цементного геля неоднородной структуры и $X=2$ -гомогенизированной соотношение их объемных масс практически равно 1, т. е. вследствие утраты связности дополнительной контракции объема цементного геля не происходит.

Из приведенного видно, что при затворении цемента водой возникают сложные физико-химические явления, сопутствующие процессу образования связанной структуры цементного геля. Интенсивность протекания процесса и прочность структурных связей определяются многими факторами, зависящими от минералогического состава цемента, наличия в нем разного рода добавок (присадок), способов приготовления и уплотнения цементного геля, поэтому попытки представить все эти явления в более дифференцированном виде, рассматривая влияние отдельных параметров на формирование структуры цементного геля, приводят к громоздким аналитическим выражениям. При их выводе приходится принимать ряд малооправданных и порой некорректных допущений, касающихся определения среднего радиуса частиц цемента, толщины сольватных оболочек и т. п. Следует заметить, что геометрическая интерпретация строения слабосвязанных водосодержащих грунтов (песка и супеси) не может быть распространена на структурно-неоднородный цементный гель, претерпевающий непрерывные качественные (фазовые и химические) изменения при взаимодействии частиц цемента с водой. Вследствие развивающегося со временем процесса образования ионного раствора и возникновения электростатических эффектов (на границе раздела твердая фаза — ионный раствор) возрастает дисперсность частиц и изменяются физические свойства цементного геля. Даже при формальном соответствии вычисленных величин опытным данным феноменологический метод не позволя-

ет проследить за кинетикой структурообразования цементного геля, постепенно превращающегося в окаменелое (псевдотвердое) тело.

Глава 2

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

2.1. РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Многие реальные структурно-неоднородные (многофазные) тела не обладают каким-либо одним механическим свойством. Процесс деформирования их сложен и в ряде случаев не может быть описан уравнениями гидродинамики или теории упругости, так как по своим деформативным характеристикам структурно-неоднородные тела занимают некоторое промежуточное положение между вязкими жидкостями и реальными твёрдыми телами.

Такие сложные системы характеризуются реологическими свойствами. Для их изучения используются механические модели, адекватные реальным телам. Подобные модели могут состоять из упругих пружин, гидравлических амортизаторов трущихся элементов, которые, вообще говоря, не имеют точных аналогов в реальных материалах.

Три основные свойства материалов — упругость, вязкость и пластичность — могут быть представлены следующими механическими моделями: упругость (тело Гука — H) изображается спиральной пружиной, а ньютоновская жидкость — моделью (N) в виде пробирки, наполненной очень вязким маслом, в котором перемещается поршень. Пластическое твёрдое тело можно представить моделью Сен-Венана ($st. V$), состоящей из груза с шероховатой поверхностью, соприкасающейся с плоскостью какого-либо другого тела, между которыми действует сухое трение; чтобы изобразить поведение пластического тела, груз надо соединить с гуковой пружиной и перемещать его по плоскостям скольжения.

При построении моделей тел со сложными реологическими свойствами простейшие модели (элементы) сое-

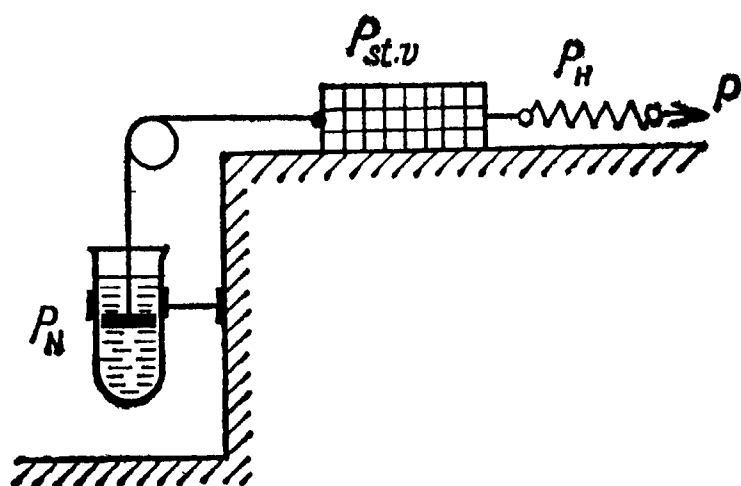


Рис. 2.1. Модель тела Бингама

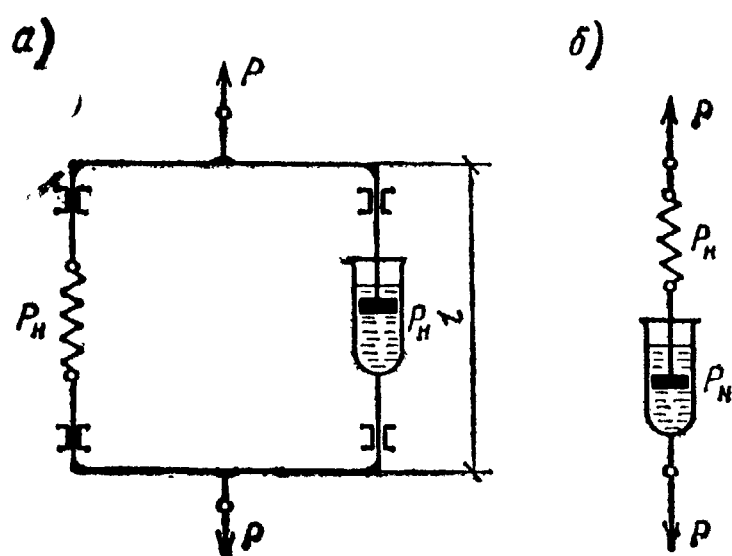


Рис. 2.2. Модели тел: а — Кельвина; б — Максвелла

диняют либо параллельно (||), либо последовательно (—). В случае параллельного соединения элементов напряжения, действующие в них, суммируются, тогда как скорости удлинения каждого элемента сохраняются одинаковыми. При последовательном соединении элементов скорости удлинения их суммируют, при этом каждый элемент испытывает одно и то же напряжение. Эти два принципа являются определяющими при составлении реологических уравнений. Модели могут быть выражены структурными формулами, например $H-N$ или $H|N$.

Исследованиями [4, 5, 86, 116] показано, что реологические параметры цементного геля при сдвиге могут быть экспериментально определены с привлечением уравнений Бингама и Букингама, а кинетика деформирования с учетом временных эффектов описана соответствующим сочетанием элементов Кельвина и Максвелла.

Поведение пластично-вязкого тела изображается моделью (рис. 2.1), отвечающей следующей структурной формуле:

$$B = N - StV. \quad (2.1)$$

Эта формула и модель соответствуют телу Бингама, которое способно сопротивляться пластическому течению как посредством статического трения (тело Сен-Венана), так и вязкостью (тело Ньютона), или пластической вязкостью — $\mu_{пл}$.

Кроме указанных трёх видов деформаций тел (упругость, вязкость и пластичность) важным свойством яв-

ляется запаздывание упругих деформаций (эластичность). Механической модели, воспроизводящей свойства жёстковязкого (эластичного) тела Кельвина (иногда его называют телом Фойгта), отвечает структурная формула

$$K = H/N. \quad (2.2)$$

Из модели (рис. 2.2, а), соответствующей этому уравнению, следует, что при разгрузке пружина должна возвращаться в исходное положение и её вязкое сопротивление идентично вязкому сопротивлению твёрдого тела — μ_k , которое оказывает тормозящее действие как при проявлении, так и исчезновении упругих деформаций. Суммируя напряжения, получим известное реологическое уравнение тела Кельвина. При больших значениях $t_{\text{зап.}}$ деформация тела Кельвина будет развиваться непрерывно, но с убывающей скоростью. Такое медленное течение по своему характеру аналогично явлению ползучести, наблюдаемому в реальных твёрдых телах под влиянием постоянно действующей нагрузки. В предельном случае при $t = \infty$ величина сдвига составит τ/G_k (где G_k — модуль сдвига), в связи с чем упругий сдвиг произойдет не мгновенно а с запаздыванием (под влиянием упругого «преддействия»), характеризуемым временем (периодом) запаздывания $t_{\text{зап.}}$.

Если в момент $t = t_1$ разгрузить тело, т. е. $\tau = 0$, тогда вследствие упругого последствия или эластичности тела деформация сдвига медленно спадет и может вовсе исчезнуть теоретически при $t = \infty$ (рис. 2.3).

Если соединить элементы H и N последовательно, т. е. суммировать не напряжения при одной общей деформации, а скорости относительных деформаций, то образуется реологическая модель Максвелла со структурной формулой $M = H - N$, характеризующая упруговязкое тело. Последнее представляет собой вещество (жидкость), так как под влиянием постоянно действующей нагрузки оно течет. Упругость сдвига такого вещества, присущая большинству коллоидных (структурированных) систем, в отличие от твердых тел, не постоянна во времени и подвержена релаксационным процессам. Релаксация проявляется в виде затухания или ослабления напряжений с течением времени при постоянной (неизменной) деформации тела. Если время релаксации велико, то тело релаксирует медленно, когда же время

релаксации мало, то ослабление системы происходит быстро. Система, обладающая релаксационной текучестью, обусловленной способностью медленно течь при действии на нее постоянной нагрузки, превышающей предел текучести, обычно не обнаруживает упругого последствия, которое, как это было показано, свойственно кельвиному твердому упруговязкому (или жестковязкому) телу.

Из опытов с цементным гелем нормальной густоты следует [4, 116], что при мгновенном напряжении τ меньше предела упругости $\tau_{уп}$ цементный гель ведет себя как нерелаксирующее тело, претерпевающее, однако, упругие деформации. При быстром приложении нагрузки полная деформация системы сразу не достигается. Деформация длится несколько минут. После снятия нагрузки она постепенно исчезает. При этом диаграмма

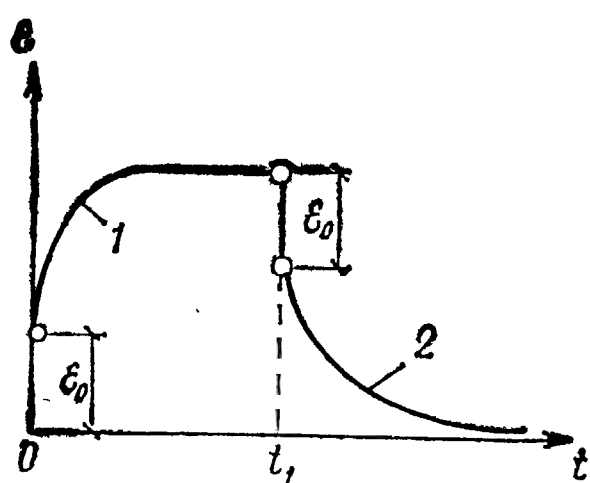


Рис. 2.3. Изменение эластичной деформации цементного геля нормальной густоты при напряжениях меньше предела упругости ($\tau=132$ Па)

1 — $\sigma = \text{const}$; 2 — после снятия нагрузки

« τ — ϵ » показывает наличие мгновенной упругой деформации ϵ_0 как при нагружении, так и при снятии нагрузки. При напряжениях, превышающих предел текучести τ_t , намечаются участки (рис. 2.4), характеризующие запаздывание деформаций. В момент приложения нагрузки возникает мгновенная упругая деформация ϵ_0' , затем следует криволи-

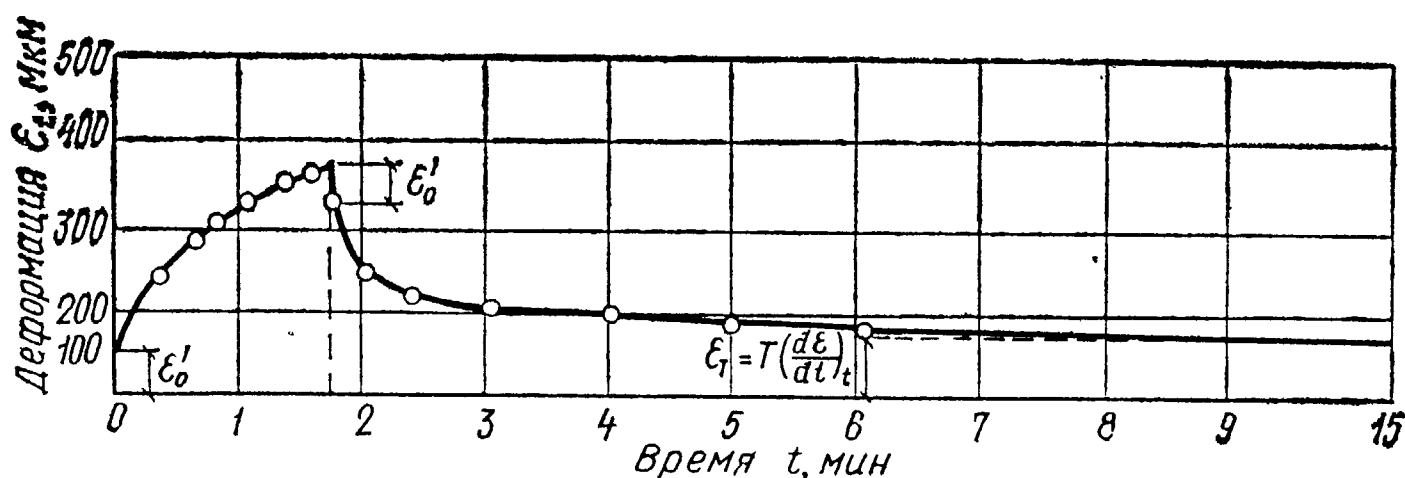


Рис. 2.4. Кривая деформации $\epsilon(t)$ цементного геля нормальной густоты при τ меньше предела текучести ($\tau_t=150$ Па)

в прямолинейный участок чисто пластических деформаций. В момент снятия нагрузки деформация мгновенно уменьшается на величину, равную мгновенной упругой деформации ε'_0 , и в последующем происходит постепенный спад деформаций в результате упругого последействия. Затем исчезает запаздывающая деформация, и система переходит в состояние текучести.

В общем случае цементный гель является упруго-пластично-вязким телом, однако при $B/C = K_{н.г}$ он претерпевает только упругие деформации до напряжения сдвига 124—132 Па, в то время как при напряжениях 148—150 Па появляются деформации, характеризующие релаксационную текучесть системы. Следовательно, при достаточно малых напряжениях сдвига $\tau < \tau_t$ кинетика развития деформации ограничивается одним упругим последствием, при этом вся возникшая деформация обратима.

При $\tau \geq \tau_t$ кривые показывают непрерывное нарастание остаточной деформации с переходом к стационарному течению после того, как упругое последствие в потоке завершено. Вдоль такой кривой $d\varepsilon/dt$ стремится к наименьшему постоянному значению $(d\varepsilon/dt)_{ост}$. Разгрузка, фиксируемая в любой точке кривой после появления текучести системы, показывает, что остаточная деформация нарастает с момента нагружения с той же постоянной скоростью, как и после разгрузки. В области малых напряжений сдвига $\tau < \tau_t$ наблюдается медленное течение, характеризующееся текучестью с постоянной предельно большой вязкостью, поскольку течение обуславливается периодическим восстановлением нарушенной коагуляционной структуры.

С дальнейшим повышением напряжения сдвига постепенно разрушается связность системы и в момент, когда $\tau \geq \tau_0$ (где τ_0 — предельное напряжение сдвига), наблюдается скачок, при котором наступает лавинное разрушение структуры.

Как следует из рис. 2.4, а также результатов исследований [42, 107, 119], упруго-пластично-вязкие системы обладают свойствами, присущими элементам Кельвина и Максвелла.

Реологическая модель, учитывающая упруговязкие и эластические свойства цементного геля, может быть получена при последовательном соединении комплексов K и M (рис. 2.5). В этом случае наличие вязкого элемента

позволит моделировать непрерывное увеличение деформации во времени, т. е. имитировать незатухающее течение (ползучесть) цементного геля под влиянием постоянной нагрузки. Модель такого типа предложена Бюргерсом, а затем исследована в работе [102, 108] для условий, когда действует постоянное напряжение сдвига, наиболее распространенное на практике. Деформация тела Бюргерса определяется суммой деформаций комплексов K и M . Под влиянием постоянного напряжения в теле Бюргерса возникают два типа деформаций: в нача-

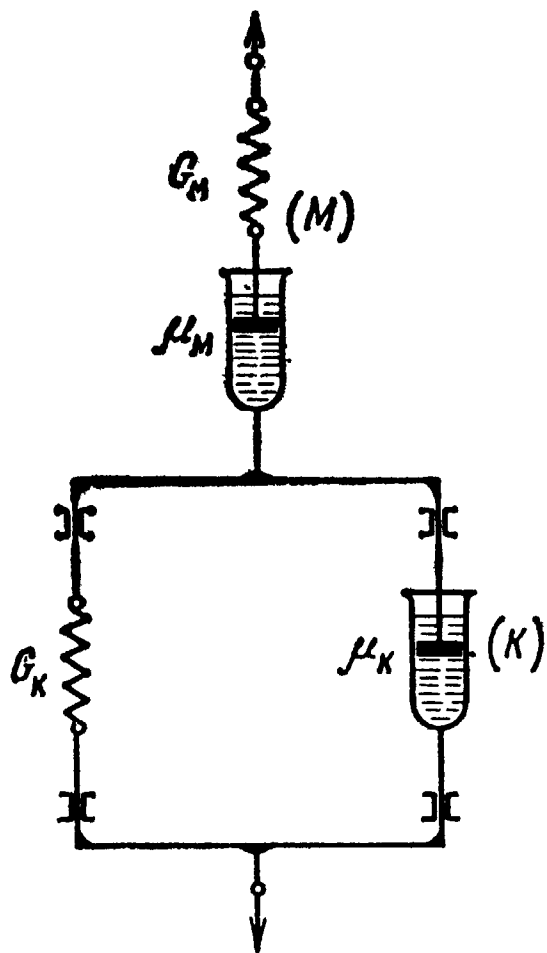


Рис. 2.5. Реологическая модель Бюргерса

ле — запаздывающая упругая деформация, которая постепено затухает и теоретически исчезает через бесконечно большой промежуток времени. Эта эластическая деформация восстанавливается после снятия нагрузки и, затухая при постоянно действующем напряжении, переходит в вязкое течение с постоянной скоростью (рис. 2.6).

Полная аналогия механизма деформирования, изображенного на рис. 2.6 с экспериментальной кривой (см. рис. 2.4), свидетельствует о том, что реологическая модель тела Бюргерса, близкая по своим свойствам к модели Кельвина — Максвелла, достаточно хорошо описывает по-

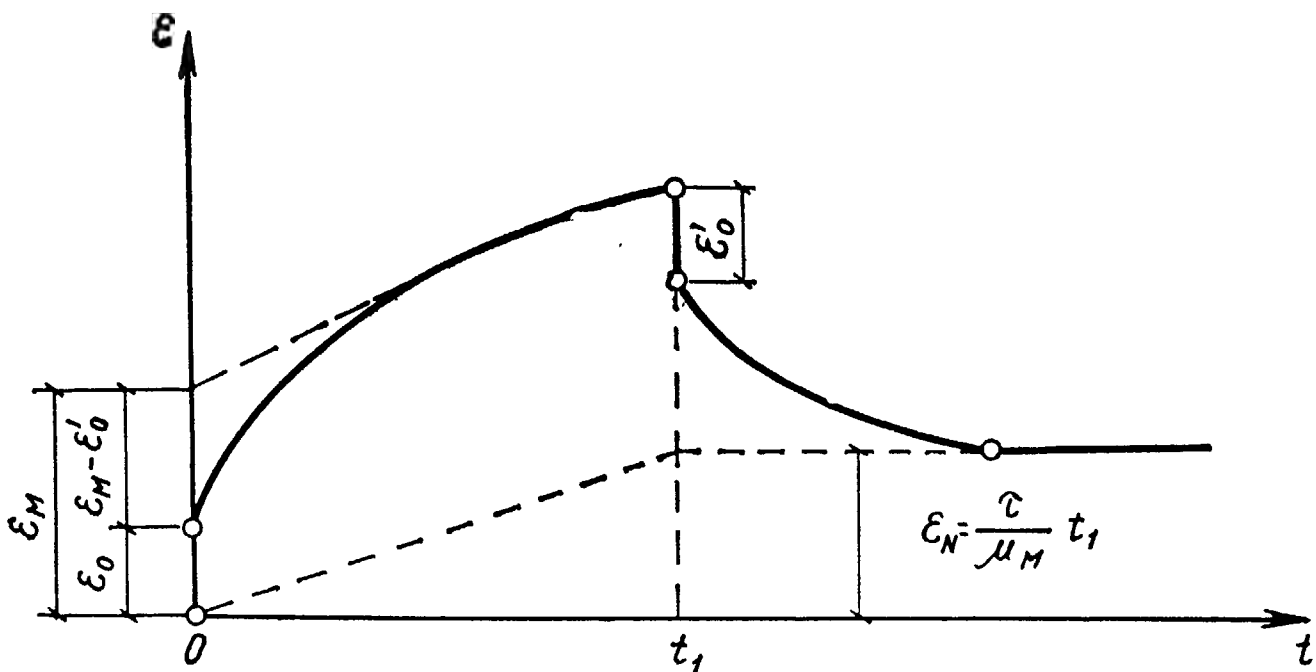


Рис. 2.6. Деформации тела Бюргерса при $\tau = \text{const}$

ведение цементного геля при оговоренных ранее консистенциях. С увеличением количества воды в цементном геле все большее значение приобретает комплекс M , т. е. вязкий элемент модели, поскольку водонасыщенная система утрачивает в той или иной мере упругие свойства, присущие комплексу K . С другой стороны, на сильно концентрированный цементный гель вязкая составляющая модели оказывает исчезающе малое влияние и преобладает комплекс K .

2.2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Из приведенного выше следует, что по абсолютным величинам (модулям сдвига, пределу прочности структуры) упругие свойства структурированных систем малы по сравнению с упругими свойствами твердых тел, поэтому ими обычно пренебрегают, рассматривают лишь структурную (пластическую) вязкость, которая является сравнительно очень высокой, более заметной и легкоизмеримой.

В области малых напряжений сдвига пластическая вязкость, соответствующая телу Бингама, будет наибольшей и не зависящей от скорости сдвига. Это свидетельствует о медленном течении систем с нарушенной (но не разрушенной структурой), которая успевает восстанавливаться в самом процессе течения.

Если возникающие (при течении) напряжения сдвига выше предела упругости для данной системы, то в таком случае коэффициент вязкости будет зависеть от степени нарушения структурной связности и может достигать наименьшего значения при полном ее разрушении, поэтому понятие о вязкости, как о величине постоянной, не может быть в общем случае распространено на структурированные системы. В широком диапазоне скоростей сдвига подвижность таких систем зависит от степени нарушения структуры, поэтому вязкие свойства правильнее характеризовать двумя параметрами: коэффициентом вязкости и соответствующим напряжением сдвига. Как известно, для многих неньютоновских жидкостей кривые течения могут быть описаны уравнением Бингама:

$$\tau - \tau_T = \mu_{\text{пл}} \dot{\epsilon}. \quad (2.3)$$

Система, течение которой следует этому уравнению, является идеально пластичным веществом. Под действием напряжений меньше предела пластичности оно вообще не течет, т. е. $\tau - \tau_0 = 0$. Однако большинство так называемых вязкопластических систем обнаруживает отклонения от уравнения (2.3). Результаты многих исследований показывают, что цементный гель не является идеально-пластическим телом, поэтому уравнение (2.3) не может быть использовано в том виде, в каком его предложил Бингам.

Учитывая вязкопластические свойства цементного геля в диапазоне X от 1 до 1,65, в уравнение (2.3) Н. В. Шведовым введена вместо P_T величина предельного напряжения сдвига τ_0 , являющаяся более характерным параметром текучести при скоростях сдвига, возникающих при вибрации, перекачивании насосами и т. п. [5, 86]. В этом случае применительно к условиям течения цементного геля по цилиндрической трубе, уравнение (2.3) примет вид:

$$\frac{dv}{d\rho} = \frac{1}{\mu} (\tau - \tau_0), \quad (2.4)$$

где τ — напряжение сдвига, соответствующее данному градиенту скорости; μ — общая вязкость системы, состоящая из двух слагаемых:

$$\mu = \mu_N + \mu_{\text{стр}}; \quad (2.5)$$

μ_N — нормальная или ньютоновская вязкость; $\mu_{\text{стр}}$ — структурная вязкость, вызванная добавочным сопротивлением движению со стороны разрушенных элементов структуры цементного геля

Для бесструктурных жидкостей $\tau_0 = 0$, $\mu_{\text{стр}} = 0$ и уравнение (2.4) будет соответствовать уравнению гидродинамики Ньютона, интегралом которого для случая истечения через цилиндрическую трубу (капилляр) является известное выражение Пуазейля:

$$q = \frac{\pi r^4 P}{8\mu_N l}. \quad (2.6)$$

Согласно уравнению Шведова — Бингама (2.4), течение цементного геля через цилиндрическую трубу представляется следующим образом. Движущаяся система рассматривается как состоящая из бесконечного числа коаксиальных полых цилиндров, перемещающихся относительно друг друга с различной скоростью, которая возрастает от стенки трубы к ее оси. При этом предполагается, что скорость слоя, прилегающего к стенке трубы, равна нулю, а скорость слоев, близких к оси трубы, наибольшая. В связи с этим в структурных связях, обуслов-

ленных силами Ван-дер-Ваальса возникают напряжения сдвига, убывающие с увеличением скорости от стенки трубы в направлении оси потока. Часть потока, ограниченная поверхностью радиуса r_0 , перестает течь и движется подобно упругопластическому телу с одинаковой скоростью $v_{\text{я}}$.

Вследствие отмеченных явлений распределение скоростей в цилиндрической трубе в направлении, перпендикулярном потоку, должно происходить по усеченной параболе (рис. 2.7).

Соответствующий профиль распределения скоростей при вязкопластическом течении системы формируется следующим образом: весь поток в трубе может рассматриваться как бы состоящим из двух частей: так называемого входного участка и области структурного течения. Во входном участке материал, поступающий в трубу, испытывает тормозящее действие стенок. В связи с этим первоначальный прямолинейный профиль скоростей постоянно преобразовывается и принимает вид усеченной параболы, пределом которого при вязком течении жидкости является пуазейлевский (параболический) профиль.

Длина входного участка, в пределах которого формируется профиль распределения скоростей по сечению потока, зависит, очевидно, от толщины пристенного слоя, с его увеличением диаметр внутреннего ядра потока будет уменьшаться. Уменьшение диаметра ядра сопровождается ускорением течения, поскольку общее количество протекающей массы должно оставаться постоянным. После прохождения потоком некоторого участка трубы формирование профиля распределения скоростей заканчивается, и течение происходит уже по установившейся закономерности.

В целях проверки применимости уравнения (2.4) к свойствам цементного геля были изучены режимы течения по цилиндрическим трубам диаметром от 0,016 до 0,1 м и длиной от 1 до 4 м при постоянном и переменном напоре.

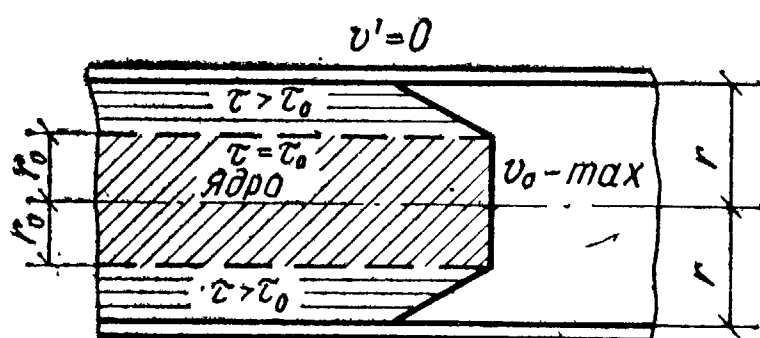


Рис. 2.7. Распределение скоростей в поперечном сечении потока

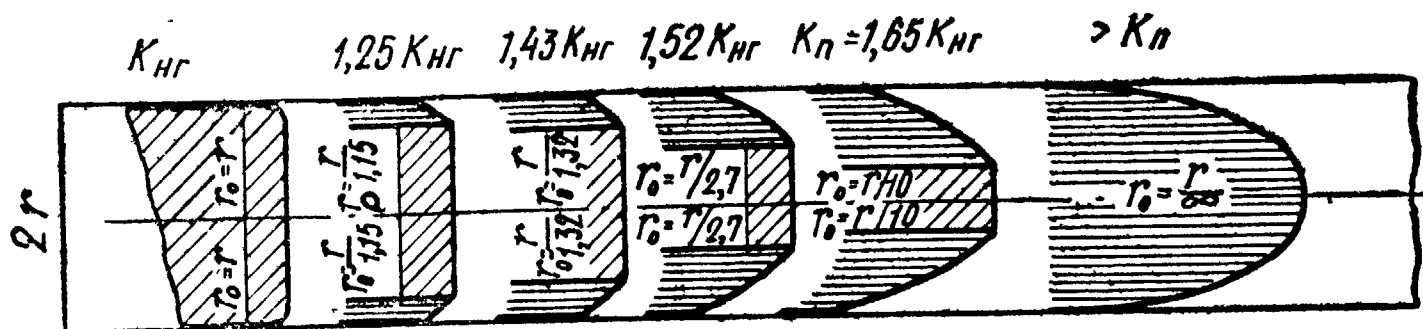


Рис. 2.8. Характерные профили потока цементного геля в зависимости от значений X

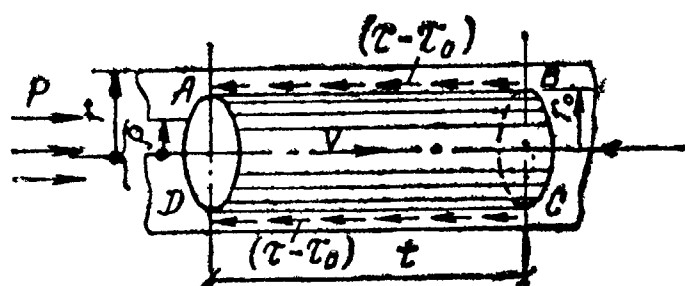
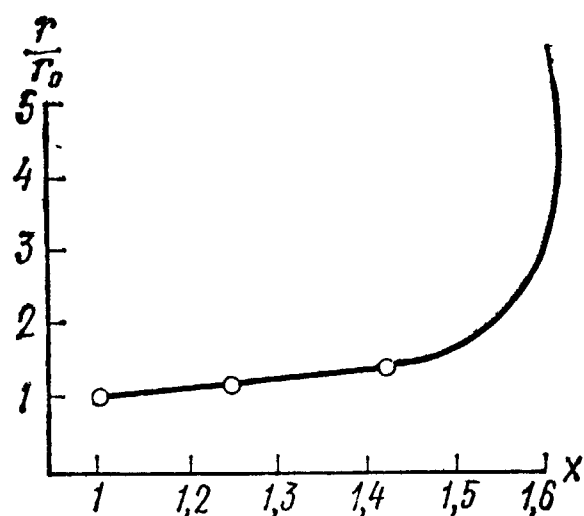


Рис. 2.9. Схема действия сил на цементный гель при движении в цилиндрической трубе

Рис. 2.10. Зависимость r/r_0 от X для цементного геля



В опытах использовали несколько сортов цемента различного минералогического состава. Было установлено, что при $X > 1$ характер движения цементного геля резко меняется (рис. 2.8). При водоцементных отношениях, соответствующих упругопластическому состоянию, система не деформируясь скользит по стенке цилиндрической трубы и ядром служит все сечение трубы $r_0 = r$. В этом случае при $X = 1$ в пристенном слое возникают напряжения (около 150 Па), что значительно меньше предельного напряжения сдвига (246—260 Па), поэтому в пристенном слое течение цементного геля обуславливается пластическими деформациями, т. е. релаксационной ползучестью. С увеличением водоцементного отношения, сопротивление цементного геля сдвигу становится меньше, чем напряжение сдвига, возникающее у стенок трубы. В связи с этим ядро занимает в потоке сравнительно меньшее место: $r_0 = r/n$.

Как уже указывалось, если напряжение сдвига τ незначительно превосходит τ_0 (при небольших перепадах давления) и цементный гель течет как вязкопластическая масса, тогда можно пренебречь инерционными силами по сравнению с большими силами трения. Приняв для этого случая, что τ_0 есть величина постоянная, определим радиус ядра цементного геля. Если πr_0^2 — площадь

сечения ядра, то сила, сдвигающая его, будет равна (рис. 2.9):

$$T = \pi r_0^2 P, \quad (2.7)$$

где P — разность давлений на концах трубы, приходящаяся на единицу площади ее сечения.

Сила трения, преодолеваемая ядром по длине потока (длине трубы l), будет равна

$$T' = 2\pi r_0 l \tau_0. \quad (2.8)$$

При равновесии этих сил, т. е.

$$\pi r_0^2 P - 2\pi r_0 l \tau_0 = 0,$$

находим, что

$$r_0 = \frac{2l\tau_0}{P}. \quad (2.9)$$

Будем исходить из того, что давление, необходимое для преодоления только начального сопротивления сдвига τ_0 , равно P_0 , тогда из рассмотрения равновесия сил на стенках трубы найдем

$$\tau_0 = \frac{r}{2l} P_0. \quad (2.10)$$

Аналогично для любого цилиндрического потока радиуса $\rho > r_0$ имеем

$$\tau = \frac{\rho}{2l} P. \quad (2.11)$$

Экспериментально установлено [4], что величина радиуса ядра потока при вязкопластическом течении цементного геля зависит не только от прочности структуры, но и от диаметра трубы. Однако отношение r/r_0 для данного значения X является величиной постоянной (рис. 2.10).

Проинтегрируем уравнение (2.4) в пределах от r до r_0 и подставим в него вместо τ его значение (2.11). В результате получим закон распределения скоростей по сечению трубы:

$$v = \frac{P}{4\mu l} (r^2 - \rho^2) - \frac{\tau_0}{\mu} (r - \rho). \quad (2.12)$$

Часть потока, ограниченная радиусом r_0 , не деформируется и движется внутри трубы как упругопластическое тело со скоростью

$$v_0 = \frac{P}{4\mu l} (r^2 - r_0^2) - \frac{\tau_0}{\mu} (r - r_0). \quad (2.13)$$

При отсутствии в потоке ядра, т. е. $r_0 = 0$ и $\tau_0 = 0$, вещество течет как обычная вязкая жидкость с осевой скоростью:

$$v_{\text{оси}} = \frac{Pr^2}{4\mu l}. \quad (2.14)$$

Сравнивая формулы (2.14) и (2.13), мы видим, что последняя отличается дополнительным параметром, учитывающим пластические свойства цементного геля.

Взаимосвязь между скоростью течения ядра вязкопластической массы и вязкой жидкостью можно определить, пользуясь выражениями (2.13) и (2.14), а именно

$$v_0 = \frac{r^2 P}{4\mu l} \left(1 - \frac{r_0^2}{r^2} \right) - \frac{r\tau_0}{\mu} \left(1 - \frac{r_0}{r} \right). \quad (2.15)$$

Подставив вместо τ_0 его значение (2.10), после преобразований получим

$$v_0 = v_{\text{оси}} \left[\left(1 - \frac{r_0^2}{r^2} \right) - 2P_0/P \left(1 - \frac{r_0}{r} \right) \right]. \quad (2.16)$$

Из уравнения следует, что скорость течения цементного геля по трубопроводу при вязкопластическом режиме всегда меньше скорости течения обычной вязкой жидкости. Только в частном случае, если τ значительно превзойдет τ_0 , структурные связи в цементном геле окажутся разрушенными и тогда он будет течь со скоростью, равной $v_{\text{оси}}$.

Иначе, чем это было описано, происходит истечение цементного геля под действием собственной массы из вертикальной цилиндрической трубы при изменяющемся напоре: ядро значительно опережает пристенный слой, отрывается от него и медленно сползает из трубы; затем появляется полый цилиндр, непосредственно соприкасающийся со стенкой трубы. Такой характер истечения цементного геля из вертикальной трубы объясняется неравномерным распределением действующих сил (силы тяжести) во всем его объеме и неуравновешенностью нормальных сил в нижнем сечении.

По мере увеличения деформации вместе с развитием касательных напряжений τ_x по коаксиальным поверхностям появляются осевые растягивающие напряжения σ_x и, как следствие этого, поперечные растягивающие напряжения σ_y , которые нарушают структурные связи цементного геля и тем самым значительно снижают величину τ_0 (рис. 2.11).

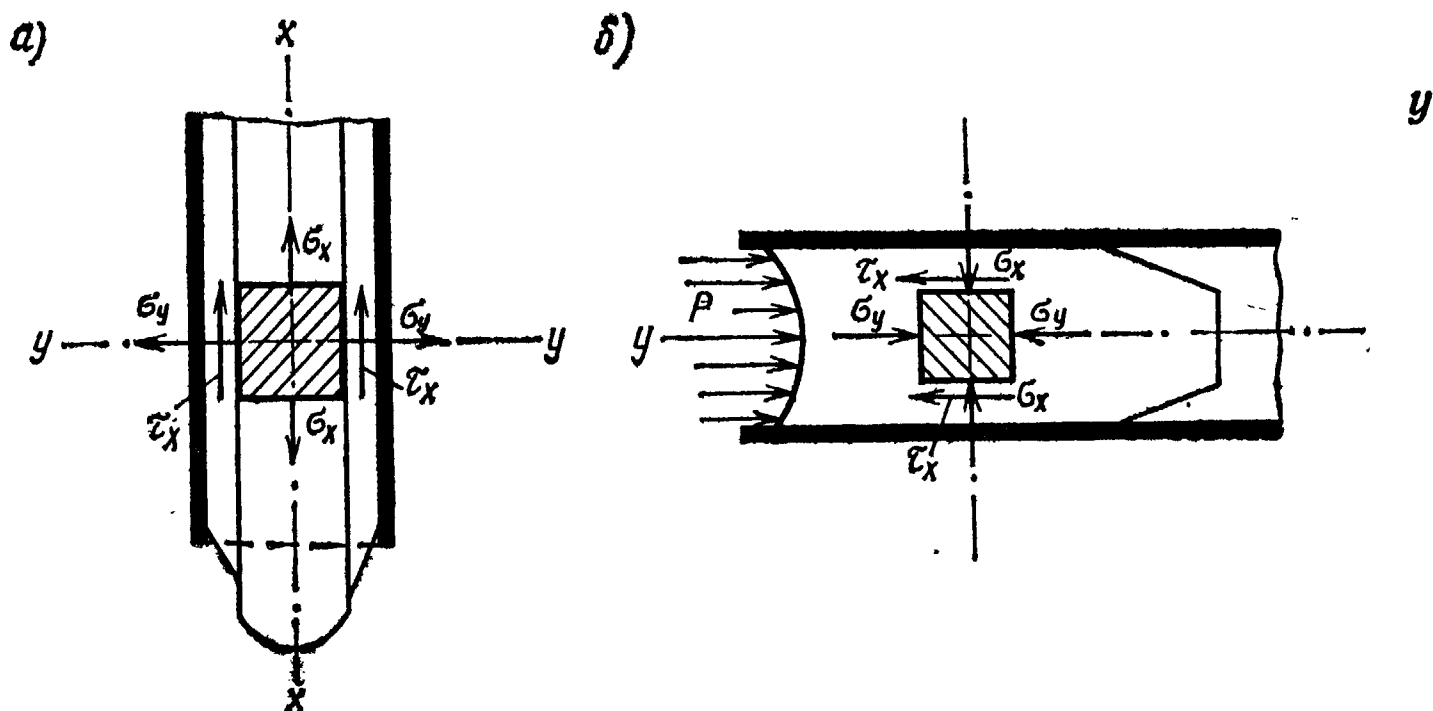


Рис. 2.11. Действие сил при течении цементного геля в цилиндрической трубе

a — вертикальной сверху вниз; *б* — горизонтальной и вертикальной снизу вверх

Под влиянием всестороннего растяжения ядро отрывается от пристенного слоя и самостоятельно сползает из трубы до выхода остальной части. При движении цементного геля по горизонтальной трубе или же по вертикальной трубе снизу вверх в ядре возникает трехосное сжатие (рис. 2.11, б), поэтому сохраняется связанность ядра потока с пристенным слоем цементного геля. При значительных сопротивлениях течению всестороннее сжатие может привести к закупорке трубы, вследствие потери цементным гелем (при отслоении из него жидкости) требуемой текучести.

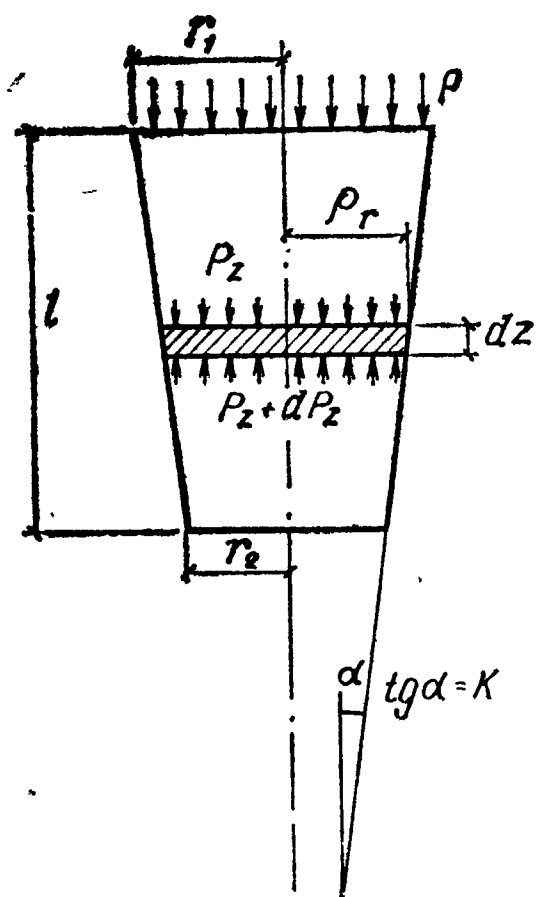


Рис. 2.12. Распределение давления в конической трубе (насадке)

Исследования реологических свойств коллоидных систем впервые были начаты Н. Ф. Шведовым, который пользовался прибором с коаксиальными цилиндрами. Приборы такого типа широко применяются при изучении коллоидных систем и сейчас. Не останавливаясь подробно на всех методах измерения, отметим, что эти приборы позволяют измерять вязкость слабоконцентриро-

ванных структурированных систем в достаточно широких интервалах скоростей сдвига. Однако для цементного геля, являющегося сильно концентрированной системой, целесообразнее метод, основанный на измерении объемной скорости (расхода) течения через трубу, при различных перепадах давления (скоростях сдвига). Этот метод удобен тем, что он позволяет связать взаимно режимы течения цементного геля с параметрами его вязкости при различных перепадах давления и водоцементных отношениях, что весьма важно при решении ряда производственных задач, связанных с вибрированием бетонных смесей, транспортированием при помощи насосов и т. п. Для глинистых растворов указанный метод исследований был использован в работе [136], а для цементного геля применен в [86]*.

Для исследования реологических свойств цементного геля пригоден вискозиметр, отличающийся от обычных, используемых для измерения вязкости нормальных жидкостей, конической формой и диаметром трубки. Это обусловлено необходимостью воспрепятствования отрыву ядра от пристенной части потока, а также проскальзыванию упругопластических систем, наблюдающемуся при движении по цилиндрической трубе.

Пользуясь уравнением (2.4), выведем необходимые расчетные формулы для определения коэффициента вязкости и величины предельного напряжения сдвига цементного геля. Для этого рассмотрим задачу о продавливании упругопластической массы через коническую трубу (рис. 2.12). Выделим горизонтальными параллельными сечениями элементарный объем конической трубы, заполненный цементным гелем, и предположим, что давление распределено по сечению равномерно, считая, что падение давления P_z по длине трубы есть некоторая функция от z .

Радиус ядра цементного геля определится так: если πr_0^2 — площадь сечения ядра потока, то сила, сдвигающая ядро, будет равна

$$\pi r_0^2 dP_z. \quad (2.17)$$

* Впервые в СССР исследования реологических свойств цементного геля как тела Шведова—Бингама были проведены в ТНИСГЭИ в 1936—1939 гг. В. В. Михайловым и Г. З. Лохвицким.

Сила сопротивления, обусловленная структурной связанностью цементного геля на элементарном участке dz трубы, составляет

$$2\pi r_0 \tau_0 dz. \quad (2.18)$$

Из условия равновесия этих сил получим, что

$$r_0 = \frac{2\tau_0}{dP_z} dz. \quad (2.19)$$

Следовательно, в данном случае r_0 есть величина переменная, так как падение давления, приходящееся на единицу длины трубы в ее узком конце, больше, чем в широком. Аналогично для любого конического слоя радиуса $\rho > r_0$ имеем

$$\rho = \frac{2\tau dz}{dP_z}. \quad (2.20)$$

Для получения закона распределения скоростей по коническому сечению воспользуемся выражениями (2.4) и (2.20):

$$dv = \frac{1}{\mu} \left[\frac{dP_z \rho}{2dz} - \tau_0 \right] d\rho. \quad (2.21)$$

После соответствующих преобразований получим

$$v_0 = \frac{1}{\mu} \left[\frac{dP_z (r^2 - s^2)}{4dz} - \tau_0 (r - \rho) \right], \quad (2.22)$$

где r — переменный радиус конуса; ρ — радиус коаксиального слоя в рассматриваемом сечении трубы $\rho \geq r_0$.

Скорость ядра потока может быть определена из условия, что ρ равняется r_0

$$v = \frac{1}{\mu} \left[\frac{dP_z r^2}{4dz} + \frac{\tau_0^2 dz}{dP_z} - \tau_0 r \right]. \quad (2.23)$$

Расход цементного геля через коническую трубу может быть представлен в следующем виде:

$$q = \int_0^{r_0} 2\pi \rho v_0 d\rho + \int_{r_0}^r 2\pi \rho v d\rho. \quad (2.24)$$

Внося в (2.24) значения для v и v_0 из (2.22) и (2.23), после интегрирования получим

$$q = \frac{\pi r^4}{8\mu dz} \left[dP_z - 4/3 \frac{2\tau_0 dz}{r} + \frac{1}{3(dP_z)^3} \left(2 \frac{\tau_0 dz}{r} \right)^4 \right]. \quad (2.25)$$

Уравнение (2.25) трудно разрешимо относительно dP_z ; если же пренебречь последним членом как величи-

ной малой высшего порядка, можно получить упрощенную формулу следующего вида:

$$q = \frac{\pi r^4}{8\mu dz} \left[dP_z - 4/3 \frac{2\tau_0 dz}{r} \right]. \quad (2.26)$$

Решив уравнение (2.26) относительно dP_z и принимая $r = r_1 + kz$, где $k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{r_1 - r_2}{l}$ (рис. 2.12), имеем

$$-dP_z = \frac{8\mu q dz}{\pi (r_1 - kz)} + \frac{8}{3} \frac{\tau_0 dz}{r_1 kz}. \quad (2.27)$$

отсюда после интегрирования в пределах от 0 до l получим окончательно

$$P = \frac{8\mu q}{\pi} \frac{1}{3k} \left(\frac{1}{r_2^3} - \frac{1}{r_1^3} \right) + \frac{8\tau_0}{3k} \ln \frac{r_1}{r_2}. \quad (2.28)$$

Заменяв давление напором, можно написать

$$H = \frac{8\mu q}{\pi g \gamma_r} \frac{1}{3k} \left(\frac{1}{r_2^3} - \frac{1}{r_1^3} \right) + \frac{8\tau_0}{3kg \gamma_r} \ln \frac{r_1}{r_2}, \quad (2.29)$$

где H — высота напора, см; r_1 и r_2 — соответственно, радиус большего и меньшего отверстия трубы, см; q — расход, см³/с; γ_r — объемная масса геля, г/см³.

При вязкопластическом течении системы общая потеря напора складывается из сумм потерь на преодоление сопротивления структурной связности и на живую силу вытекающей струи, т. е.

$$H = H_1 + H_2. \quad (2.30)$$

Для вычисления первого члена можно воспользоваться уравнением (2.29), подставив в него соответствующие размеры трубки:

$$r = 0,5 \text{ см}; \quad r_2 = 0,4; \quad k = 0,01;$$

$$H_1 = 0,66 \frac{\mu}{\gamma_r} q + 0,061 \frac{\tau_0}{\gamma_r}. \quad (2.31)$$

Потеря напора на живую силу сравнительно невелика и мало отражается на точности расчетов. Для определения этой части потери напора может быть использована формула, выведенная на основании теории переменной вязкости.

Минуя промежуточные выкладки, связанные с выводом формулы для H_2 , приводим окончательное ее выражение:

$$H_2 = Bq^2, \quad (2.32)$$

где B — коэффициент, варьирующий в пределах от 0,00216 до 0,00248. Не допуская существенной погрешности можно принять среднее его значение 0,00232.

В таком случае для определения вязких свойств цементного геля при истечении под постоянным напором получим следующую расчетную формулу:

$$H = 0,66\mu/\gamma_r q + 0,061\tau_0/\gamma_r + 0,00232q^2. \quad (2.33)$$

Уравнение (2.33) содержит две неизвестные величины — μ и τ_0 , в связи с чем необходимо не менее двух наблюдений при разных по величине, но постоянных в каждом случае напорах. Для описания истечения вязкопластических систем под влиянием переменного напора формула (2.33) не может быть применена, поскольку при ее выводе предполагалось, что $H = \text{const}$.

Для этого случая уравнение (2.33) необходимо представить в таком виде, исходя из допущения, что $q = F \frac{dH}{dt}$, где F — площадь основания цилиндра вискозиметра:

$$H = 0,66 \frac{\mu}{\gamma_r} F \frac{dH}{dt} + 0,061 \frac{\tau_0}{\gamma_r} + B_M F \left(\frac{dH}{dt} \right)^2. \quad (2.34)$$

Решим дифференциальное уравнение (2.34) относительно $\frac{dH}{dt}$, приняв $B = 0,0025$ и $F = 200 \text{ мм}^2$, и, разделив переменные, получим

$$dt = \frac{dH}{0,66 \frac{\mu}{\gamma_r} - \sqrt{0,436 \left(\frac{\mu}{\gamma_r} \right)^2 - 0,00061 \frac{\tau_0}{\gamma_r} + 0,01H}}. \quad (2.35)$$

Интегрируя (2.35) (правую часть в пределах от t_0 до t_1 и левую часть в пределах от h_0 до h_1), получим

$$T = \left\{ -132 \frac{\mu}{\gamma_r} \ln \left[0,66 \frac{\mu}{\gamma_r} - \sqrt{0,436 \left(\frac{\mu}{\gamma_r} \right)^2 - 0,00061 \frac{\tau_0}{\gamma_r} + 0,01H} - 200 \sqrt{0,436 \left(\frac{\mu}{\gamma_r} \right)^2 - 0,00061 \frac{\tau_2}{\gamma_r} + 0,01H} \right] \right\}_{H=h_2}^{H=h_1}, \quad (2.36)$$

где T — время истечения от уровня h_0 до h_1 .

Введем следующие обозначения:

$$C_0 = \sqrt{0,436 \left(\frac{\mu}{\gamma_r} \right)^2 - 0,00061 \frac{\tau_0}{\gamma_r} + 0,01 h_0} ; \quad (2.37)$$

$$C_1 = 0,436 \left(\frac{\mu}{\gamma_r} \right)^2 - 0,00061 \frac{\tau_0}{\gamma_r} + 0,01 h_1. \quad (2.38)$$

Окончательно имеем:

$$T = 132 \frac{\mu}{\gamma_r} \ln \frac{0,66 \frac{\mu}{\gamma_r} - C_0}{0,66 \frac{\mu}{\gamma_r} - C_1} + 200 (C_0 - C_1). \quad (2.39)$$

Уравнение (2.39) описывает движение вязкопластической системы через коническую трубу при переменном напоре. В этом случае для определения параметров вязкости μ и τ_0 необходимо иметь два измерения: одно при переменном напоре, а другое при постоянном, и затем решить совместно уравнения (2.33) и (2.39).

Для упрощения подсчета может быть рекомендован следующий прием: сначала применяют формулу (2.33) для обоих случаев истечения (в том числе при переменном напоре). При этом исходят из того, что H — постоянная величина, равная $\frac{h_0 + h_1}{2}$. Потом вычисленные ве-

личины μ/γ_r и τ_0/γ_r подставляют в формулу (2.39) и если при этом получается время T , отличающееся от измеренного в действительности, то несколько уменьшают среднее значение H и этот же прием повторяют вновь пока не будет получена удовлетворительная сходимость.

Прибор для измерения вязких свойств цементного геля представляет собой несколько видоизмененный вискозиметр Энглера с приспособлениями, позволяющими варьировать величину давления, под которым выдавливается цементный гель через коническую трубу [5].

Параметры вязкости цементного геля при $X > 1,65$ измеряют при поддержании постоянного давления в приборе в течение опыта. Менее подвижные смеси выдавливались из трубки как под постоянным давлением, так и при различных перепадах давления, создававших напряжения, близкие по величине к предельному напряжению сдвига цементного геля.

Напряжение сдвига и коэффициент вязкости цементного геля при различных значениях X от 1 до 1,65 опре-

деляют по данным двух опытов при различных расходах q , обусловленных близкими по величине напорами (давлениями).

При $X < 1$ цементный гель представляет собой землевлажную массу, состоящую в основном из несвязанных между собой цементных комков (микроагрегатов) различных размеров. Для их слияния в сплошное тело необходимо воздействовать на микроагрегаты вибрацией при частоте колебаний не менее 100 Гц.

В уплотненном состоянии такой цементный гель подобен квазитвердому телу с явно выраженными упругопластическими свойствами; для определения его реологических параметров вискозиметрический метод оказывается непригодным. В этом случае предельное напряжение сдвига τ_0 можно измерить испытанием в сдвиговом приборе [5].

Величина сдвигающего груза зависит не только от структурной прочности цементного геля, но и от нормального давления, обусловленного его собственной массой. Если по оси ординат откладывать сдвигающее напряжение τ , а по оси абсцисс нормальное напряжение, равное $\gamma_r h$ (где h — высота слоя цементного геля), то каждому значению X будет соответствовать кривая, отсекающая на оси абсцисс различные по величине отрезки C . Для удобства использования графической зависимости криволинейное очертание заменяют близкой к ней прямой (рис. 2.13). В таком случае общее сдвигающее напряжение можно записать в виде

$$\tau = C + \tau',$$

где $\tau' = h\gamma_r \operatorname{tg} \alpha$, т. е. $\tau' = \sigma \operatorname{tg} \alpha$.

Следовательно,

$$\tau = C + \sigma \operatorname{tg} \alpha. \quad (2.40)$$

Выражение (2.40) соответствует зависимости Кулона для связных грунтов, при этом параметр C может быть интерпретирован как коэффициент сцепления грунта при сдвиге, а $\operatorname{tg} \alpha = f$ — как коэффициент внутреннего (статического) трения. Для сыпучих грунтов $C = 0$ и тогда

$$\tau = \sigma \operatorname{tg} \alpha. \quad (2.41)$$

В обычных жидкостях $C = 0$ и τ не зависит от нормального напряжения; в этом случае напряжение сдвига может быть выражено в функции от вязкого сопротивления жидкости.

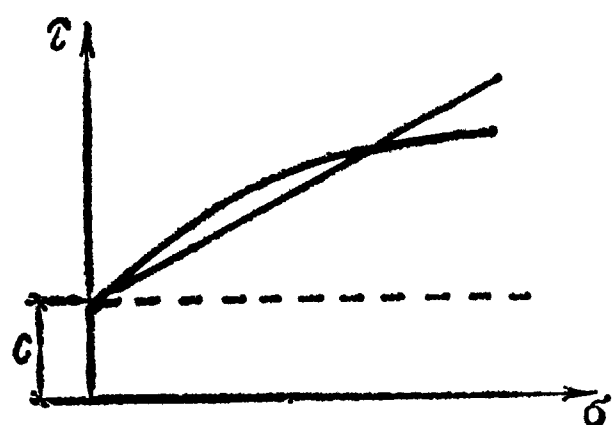


Рис. 2.13. Зависимость напряжения сдвига от нормального давления

Надо заметить, что в ряде работ по механике грунтов, например в [125], не рекомендуется придавать параметрам, входящим в уравнение (2.40), непосредственный физический смысл в виде коэффициентов трения и величины сцепления, полагая, что непосредственный физический смысл имеет только полная величина сопротивления сдвигу τ .

Такая точка зрения может быть оправдана при рассмотрении несущей способности грунтов, служащих основанием для сооружений, так как в этом случае практический интерес имеет поведение всего подстилающего слоя, свойства которого изменяются в широких пределах в зависимости от множества факторов: влажности, переплотнения грунта и т. п.

В рассматриваемом же случае, когда с достаточной степенью точности можно регулировать консистенцию и плотность цементного геля, создавать требуемые условия для воспроизведения напряженного состояния при сдвиге и т. д., придавать непосредственный физический смысл упомянутым параметрам вполне оправдано.

Коль скоро связность цементного геля появляется только при определенных добавках воды и этим обуславливается его сопротивление сдвигу, то это дает нам право считать параметр C величиной предельного напряжения сдвига τ_0 .

Величина τ_0 , определенная из условия предельного равновесия системы (при весьма малых скоростях деформации), характеризует сопротивление цементного геля в момент срыва, т. е. то минимальное напряжение сдвига, при котором нарушаются (разрываются) структурные связи в цементном геле.

Сопротивление структуры цементного геля сдвигу и растяжению обуславливается в основном ван-дер-ваальсовым притяжением, так как силы электростатического и магнитного притяжения, а также валентные силы более короткодействующие, чем сила отталкивания. Кроме этого, указанные силы зависят в значительной мере от

полярности взаимодействующих частиц и при оводнении быстро нейтрализуются.

Если обозначить через ϵ_r — коэффициент пористости цементного геля; $d_{ц}$ — диаметр частиц; $a_{ц}$ — расстояние между активными центрами на их поверхности, тогда сила ван-дер-ваальсового притяжения между двумя минеральными частицами может быть выражена уравнением:

$$R_B = 0,047 \frac{1}{\epsilon_r} \frac{A}{a_{ц}^2} \frac{1}{d_{ц}}, \quad (2.42)$$

где коэффициент A оценивается порядком $10^{-12}—10^{-13}$ эрг.

Из уравнения (2.42) видно, что сила ван-дер-ваальсового притяжения возрастает с уменьшением пористости и расстояния между твердыми частицами. Эта взаимосвязь между сопротивлением сдвига структуры цементного геля и плотностью упаковки цементных частиц четко прослеживается по экспериментальным данным.

Интегральная кривая изменения величины предельного напряжения сдвига цементного геля в зависимости от значений X , полученная методом вискозиметрии и на сдвигаемом приборе, приведена на рис. 2.14.

В экспериментах были использованы цементы различных видов, в том числе глиноземистый. На том же рисунке показана интегральная кривая изменения вязкости μ_r (рис. 2.14, б), измеренная при истечении цементного геля в диапазоне значений X от 1 до 1,65 ($X < 1$, цементный гель не способен течь или выдав-

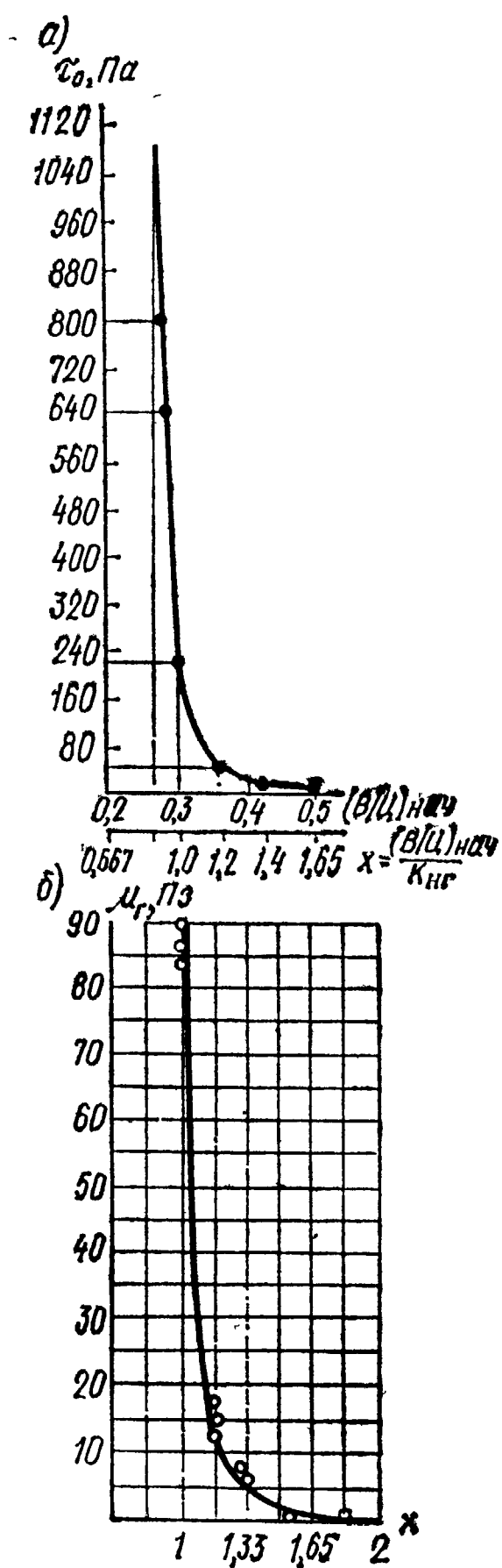


Рис. 2.14. Изменение $\tau_0(a)$ и вязкости $\mu_r(b)$ цементного геля в зависимости от X

ливаться из конической трубки вискозиметра, так как в этом случае происходит уплотнение — запрессовывание системы).

Кривая рис. 2.14 показывает, что процесс упрочнения структуры цементного геля происходит до значения $X = 0,876$, при котором τ_0 достигает максимальной величины 1040 Па (10,6 г/см²), а затем с повышением содержания воды τ_0 уменьшается и при $X = 1,65$ оно практически соизмеримо с вязкостью цементного геля. Объясняется это ослаблением сил связи между частицами твердой фазы, обусловленным образованием более толстых сольватных оболочек и возникновением расклинивающего давления воды в плоскости сдвига под влиянием напряженного состояния (эффекта П. А. Ребиндера).

Экспериментальные данные других исследователей, например авторов работы [50], удовлетворительно совпадают с приведенными значениями τ_0 . Здесь важно заметить, что, несмотря на некоторое различие в минералогическом составе и дисперсности цементов, при соответствующих значениях X практически формируются идентичные по прочности внутренних связей структуры цементного геля. Это обстоятельство позволяет использовать лишь один раз построенную интегральную кривую $\tau_0 = \varphi(X)$ для решения различных технологических задач, связанных с учетом реологических свойств цементного геля.

При вибрационном воздействии на цементный гель значение τ_0 значительно уменьшается и может равняться нулю при полном разрушении сил ван-дер-ваальсового взаимодействия. Это свидетельствует о том, что τ_0 — в

ТАБЛИЦА 2.1. ВЛИЯНИЕ ВИБРАЦИИ ($\omega_B = 50$ Гц, $a = 0,175$ см) НА ИЗМЕНЕНИЕ τ_0 И f_r

X	Без вибрации		С вибрацией	
	предельное напряжение сдвига τ_0 , Па	коэффициент внутреннего трения f_r	предельное напряжение сдвига τ_0 , Па	коэффициент внутреннего трения f_r
0,876	1040	2,0	272	1,32
1	264	1,27	12	0,0133
1,16	120	0,56	2	0,0123
1,33	54	0,15	1	0,0121
1,5	21,5	0,096	0	0,0118

общем случае величина непостоянная для цементного геля данной консистенции, а именно τ_0 может возрасти под влиянием уплотняющего нормального давления (напряжения) или снизиться до нуля в зависимости от скорости деформации структуры цементного геля (табл. 2.1).

Из табл. 2.1 следует, что при $X=0,876$ и 1 структурные связи в цементном геле разрушаются не полностью. Под влиянием вибрации с частотой 50 Гц цементный гель при $X=0,876$ обладает более прочной структурной связностью, чем при $X=1$. Следовательно, при частоте колебаний 50 Гц не может быть достигнута надлежащая скорость деформации структуры цементного геля, когда полностью могли бы быть разрушены силы внутреннего взаимодействия между зернами твердой фазы. В несколько меньшей мере сказанное относится и к цементному гелю при $X=1$. В этом случае τ_0 уменьшается примерно в 22 раза. Вместе с тем при большем водосодержании кратковременная вибрация (до 6 с) вполне достаточна для практически полного разрушения структурных связей цементного геля.

Если скорость деформации сдвига сравнительно невелика, что бывает в отдельных случаях при вибрационном воздействии, а также в процессе перекачивания смесей насосами по трубам, то полного разрушения структурных связей цементного геля не произойдет, поэтому следует различать напряжение сдвига τ_0 , определяющее сопротивление цементного геля срыву (например, в момент пуска насоса), и остаточное напряжение сдвига $\tau_{ост}$ — после нарушения структурной связности при данной скорости деформации сдвига (стабилизированное состояние).

Остаточное или стабилизированное напряжение сдвига обуславливается неполной десольватацией частиц твердой фазы, т. е. наличием в цементном геле очагов связанных структур, оказывающих сопротивление сдвигу. Такие очаги, обнаруженные после сдвига, состоят из вытянутых слоев цементного геля, ориентированных к плоскости сдвига под углом примерно 45° . Они выступают из тонкой водной пленки, образовавшейся в результате частичной десольватации зерен цемента в зоне сдвига (рис. 2.15). Отсюда следует, что разрушение структурных связей цементного геля при сдвиге происходит от разрыва их под влиянием главных растягивающих напряжений. Можно предположить, что структур-

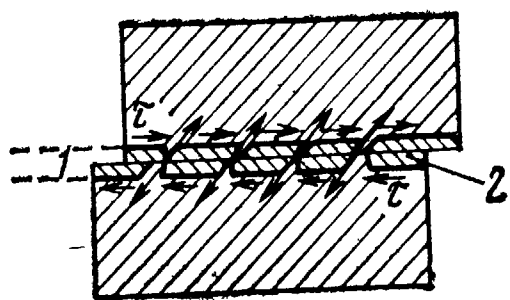


Рис. 2.15. Очаги сопротивления сдвигу в цементном геле нормальной густоты

1 — зона сдвига; 2 — водная пленка

ные связи, сохранившиеся в цементном геле при вибрационном воздействии, не утрачивают своих упруго-пластических качеств и способны сопротивляться действию главных растягивающих напряжений, возникающих при деформациях сдвига.

Как и τ_0 , коэффициент внутреннего трения можно рассматривать в качестве составной характеристики реологических свойств цементного геля, поскольку каждому значению X соответствует определенная величина f_r . В случае полного (объемного) разрушения структуры коэффициент f_r цементного геля независимо от его водосодержания приобретает постоянное значение, равное примерно 0,012, и соответствует коэффициенту вязкости «воды», поэтому при течении цементного геля с полностью разрушенными структурными связями основным реологическим критерием может служить коэффициент вязкости. Значительное снижение значений f_r под влиянием вибрационных импульсов является следствием насыщения зон сдвига избыточным количеством жидкости в результате кратковременного перевода слабосвязанных диффузных слоев в состояние «свободной» жидкости. Рассматривая вязкие свойства цементного геля во взаимосвязи с его структурной прочностью, можно предположить, что коэффициент вязкости μ_r утрачивает свою структурную составляющую — $\mu_{стр}$ (в условиях проведенных опытов) уже при $X=1,65$, так как с увеличением скорости истечения вычисленные значения μ_r для цементного геля при $X \geq 1,65$ весьма незначительно отличаются друг от друга. Судя по результатам опытов, $\mu_r = \mu_N$, т. е. $\mu_r > \mu_N$ (вязкость воды при $t=288$ К равна 0,011); это может быть объяснено тем, что «турбулентность» в цементном геле наступает при значительно меньших числах Рейнольдса, чем в случае истечения бесструктурных жидкостей, для которых $Re=2000$.

При содержании в потоке твердых частиц и обломков разрушенной структуры критическое значение числа Рейнольдса может, согласно данным [107, 136], понижаться в 10 раз и более. Такая ранняя «турбулентность»

обуславливается возникновением местных завихрений вокруг частиц твердой фазы, в связи с чем переход ламинарного режима в «турбулентный» сопровождается некоторым увеличением вязкости.

Зависимость коэффициента вязкости цементного геля от скорости истечения наблюдается только при водоцементных отношениях в пределах X от 1 до 1,65. Чем прочнее структура, тем значительнее падение μ_t с увеличением давления, под которым цементный гель выдавливается из вискозиметра.

Зависимость вязких свойств цементного геля от величины напора может быть наглядно выражена функцией $q = F_1(H)$ (где q — расход через трубку; H — напор). Результаты опытов (рис. 2.16) показывают, что для цементного геля кривые $q = F_1(H)$ не проходят через начало координат и отсекают на оси абсцисс некоторые отрезки, равные H_0 . Только при этих минимальных напорах цементный гель начинает приобретать свойство текучести. При $X = 1,65$ кривая $q = F_1(H)$ пересекает ось абсцисс вблизи начала координат, и такая система по своим реологическим свойствам приближается к бесструктурным жидкостям (прямая OA). Эти опыты подтверждают, что при $X \leq 1,65$ система практически не обладает структурными связями.

Структурная связность цементного геля, характеризуемая $X = 1$, нарушается при $H_0 = 0,75$ м, что в перерасчете на τ_0 эквивалентно 264 Па. Затем следует криволинейный участок, в пределах которого продолжается разрушение структуры, заканчивающееся при $H = 2,4$ — $2,6$ м. Истечение цементного геля с разрушенной структурой происходит при постоянной вязкости (прямолинейный участок) так же, как и при нормальных жидкостях. Напор (давление), при котором цементный гель вовсе утрачивает свою связность, зависит от первоначальной плотности коагуляционной структуры, т. е. от X , а следовательно, от способа приготовления цементного геля и условий проведения опытов.

Реологические параметры цементного геля изменяются также при неоднократном повторном пропускании его через вискозиметр и в процессе перекачивания по трубам. Например, если перекачивать цементный гель по резиновому шлангу, организовав замкнутый цикл (растворонасос-бункер), то в этом случае по манометру можно заметить, что при повторных циркуляциях цементного

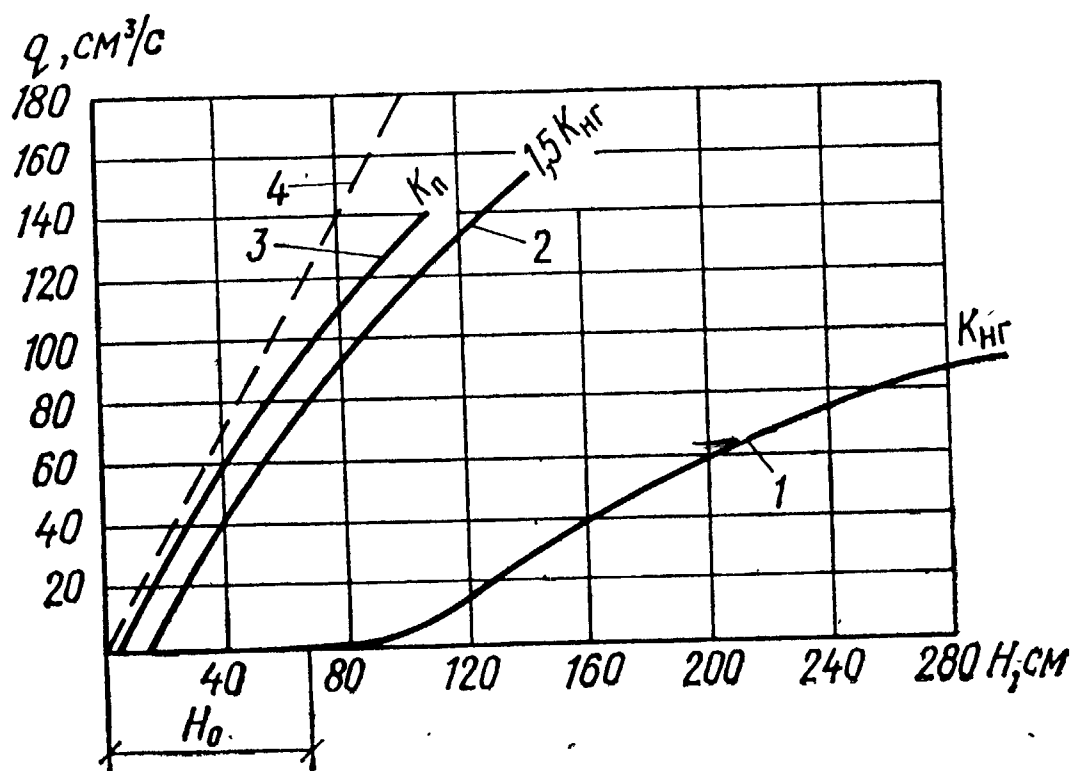


Рис. 2.16. Реологические кривые: 1, 2, 3 — цементного геля; 4 — бесструктурной жидкости

геля давление снижается, т. е. сопротивление течению уменьшается. В процессе непрерывного нарушения структурных связей существенно отдалается время, соответствующее началу схватывания цементного геля. Однако вместе с этим наступает момент, когда цементный гель мгновенно превращается в твердое тело с выделением значительного количества тепла, порядка 353—263 К. Это необратимое явление, связанное с мгновенным превращением вязкопластической массы в твердое тело, минуя продолжительную промежуточную стадию завершения процесса коагуляционного структурообразования цементного геля, свидетельствует об ускорении ионного обмена при продолжительной циркуляции (течении) цементного геля в замкнутом пространстве под влиянием сдвиговых напряжений, возникающих в потоке при перекачивании насосом. Аналогичный эффект можно наблюдать при продолжительной вибрации цементного геля и прочих интенсивных механических воздействиях.

Практически стабильные значения параметров вязкости цементного геля сохраняются в течение определенного времени и зависят от скорости физико-химических и фазовых превращений, возникающих при взаимодействии цементных частиц с водой. Образующийся вследствие этого ионный раствор претерпевает количественные и качественные изменения, способствующие возникновению кристаллогидратных структур и упрочнению в них внутренних связей. Чем выше начальная концентрация твердой фазы в цементном геле — меньше X , тем быстрее утрачивается стабильность реологических параметров.

В качестве примера можно привести результаты опытов по определению изменения коэффициента вязкости шлакопортландцементного геля при $X \sim 1,65$, или $B/C = 0,5$ [63]. Исследования проводились на ротационном вискозиметре РВ-8, конструкция которого позволяла замерять вязкости через каждые 15 мин непосредственно в пузах.

По рис. 2.17 можно заключить, что в течение 120 мин значения коэффициента вязкости цементного геля практически не изменяются, а затем они резко возрастают, достигая максимума при $T = 300$ мин, которое соответствует времени, определяющему конец схватывания цементного

геля при $X \sim 1,65$ (при нормальной его густоте начало схватывания наступает через 140 мин по Вика).

При динамических (сдвиговых) воздействиях спонтанный процесс становления коагуляционной структуры нарушается, и несколько отодвигается момент, когда в цементном геле создаются условия для образования относительно более прочных связей между частицами твердой фазы.

2.3. ПСЕВДОРАЗЖИЖЕНИЕ (ТИКСОТРОПИЯ) ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Свойство многих структурированных систем разжижаться под влиянием механических (динамических) воздействий широко используют в различных технологических процессах. Согласно представлениям, изложенным в работе [107], концентрированный гель, содержащий

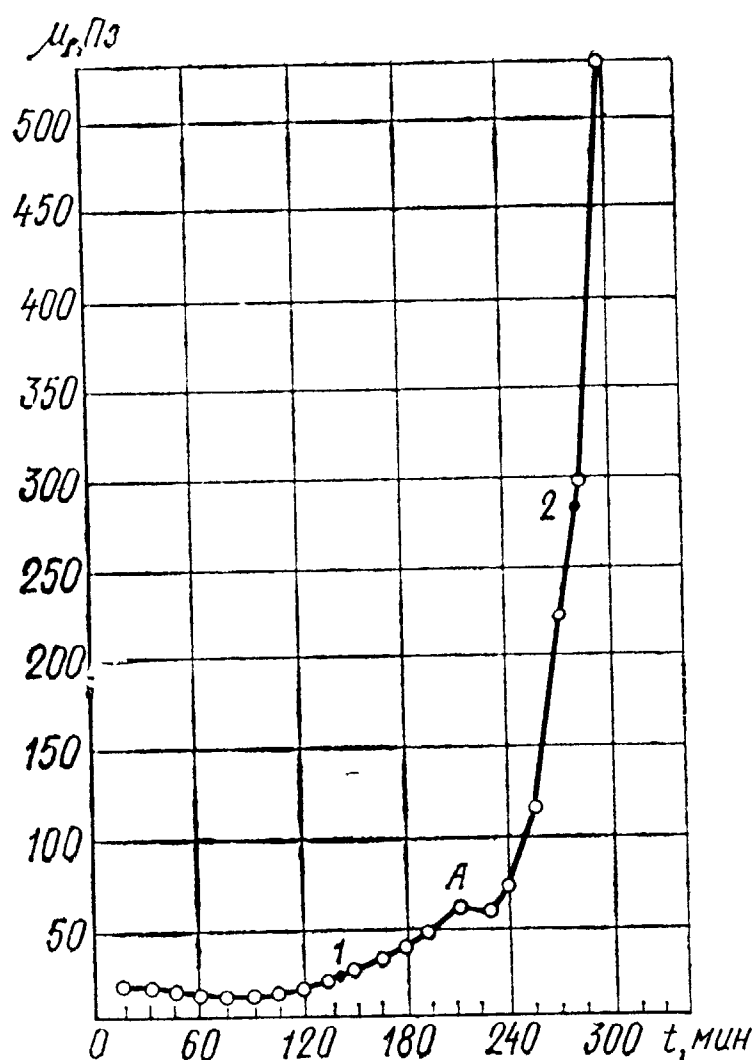


Рис. 2.17. Изменение вязкости цементного геля в процессе коагуляционного структурообразования

1 — начало; 2 — конец схватывания (точка А — окончание индукционного периода)

огромное количество сцепленных частиц, может быть путем механического воздействия приведен в такое неупорядоченное состояние, что все частицы окажутся в оживленном броуновском движении; в связи с этим гель переходит в псевдожидкое состояние — золь. По прекращении механического воздействия наступает обратный процесс — золь снова превращается в гель, но с более ориентированными и прочными структурными связями. По установившемуся мнению, количество жидкости, при котором возможен обратимый переход «гель $\rightleftharpoons$ золь», должно быть достаточным, чтобы частицы имели возможность совершать броуновское (тепловое) движение.

Типичным упруго-пластично-вязким телом, обладающим обратимыми тиксотропными свойствами в стадии формирования коагуляционной структуры, является цементный гель при значениях X от 0,876 до 1,65 (в гомогенном состоянии — до 2). Как было показано, изменение реологических параметров τ_0 и μ_t с увеличением скорости деформации сдвига связано непосредственно с явлением обратимой тиксотропии цементного геля. Это свойство широко используют при многих методах обработки смеси как на стадии приготовления, так и при формировании изделий.

Для псевдоразжижения цементного геля в указанных пределах требуются различные по интенсивности механические (динамические) воздействия. Чем меньше X , прочнее коагуляционная структура, тем выше должна быть частота вынужденных колебаний. При этом амплитуда их может быть как угодно малой, так как абсолютная величина деформаций, вызывающих разрушение структурных связей и взаимные перемещения частиц, соизмерима с радиусом действия ван-дер-ваальсовых сил. При $X=0,876$ тиксотропные превращения провоцируются в диапазоне частот вынуждаемых колебаний 150—200 Гц, а при $X=1,65$ система разжижается от малейшего встряхивания. В начале схватывания цементного геля (по Вика), когда вся капельная жидкость находится в связанном состоянии [141], цементный гель может быть тиксотропно разжижен (как и при $X=0,876$) только при частоте вибрирования порядка 200 Гц.

Коль скоро псевдоразжижение цементного геля при каждом значении X , определяющем расстояние между частицами, достигается под влиянием соответствующей

частоты вынужденных колебаний, можно предполагать, что в основе механизма обратимой тиксотропии гелей лежит явление резонанса, наступающего при близком совпадении частот вынужденных колебаний с частотами собственных колебаний сольватированных частиц твердой фазы. Отсюда следует, что механизм проявления обратимой тиксотропии цементного геля, обусловленный нарушением ван-дер-ваальсового взаимодействия между частицами цемента, нельзя интерпретировать, как это обычно практикуется, при помощи теоретического аппарата динамики стержневых систем. Физически более обоснованы представления об изменении сил взаимодействия между атомами трехмерных кристаллов.

Большинство соединений, составляющих цементные частицы, относится к классу ионных кристаллов. Они могут иметь соответствующую химическую формулу, и в этом смысле представлять собой единую фазу в многокомпонентных смесях. С другой стороны, в таких кристаллах возможны вариации состава, о чем, например, свидетельствует целая серия алюмоферритов, описываемых формулой $\text{Al}_2\text{O}_3\text{FeO}_3(n-1)$. В этих случаях ионные кристаллы могут отклоняться от стехиометрического состава так же, как и металлические, твердые растворы. Для простоты рассмотрим лишь соединения из двух элементов одного стехиометрического состава.

В идеальной решетке таких кристаллов атомы должны занимать определенное место, и тем не менее ни один поликристалл не является абсолютно жестким, так как его можно деформировать под действием сил конечной величины. Тогда, затратив определенную работу, можно сместить атомы с их места на вполне определенное расстояние x .

Несмотря на то, что такое неоднородное твердое тело, как цементная частица, состоит из большого числа химических элементов, образующих сложные соединения, качественная картина природы сил взаимодействия от этого не изменяется.

Согласно современным исследованиям [38, 69, 85, 121], межатомные силы притяжения в твердом теле проявляются на таких расстояниях между атомами, когда силы отталкивания еще не действуют. Обе эти силы возрастают с уменьшением расстояния между атомами, однако силы притяжения проявляются по мере их сближения медленнее, чем силы отталкивания.

Если r — расстояние между атомами; m — постоянная, зависящая от физической природы сил притяжения, то при некоторой постоянной величине B взаимодействие между двумя смежными атомами выражается отношением

$$F_{\text{пр}} = -B/r^{m+1}. \quad (2.43)$$

В свою очередь, если A и n — константы для данного кристалла, изменение сил отталкивания от расстояния определяется следующей приближительной формулой:

$$F_{\text{отт}} = A/r^{n+1}. \quad (2.44)$$

Поскольку с уменьшением r силы отталкивания возрастают быстрее сил притяжения, должно соблюдаться условие $m < n$. Результирующая двух этих сил определяется уравнением

$$F = F_{\text{отт}} + F_{\text{пр}} = (A/r^{n+1}) - (B/r^{m+1}). \quad (2.45)$$

Графическая интерпретация сил взаимодействия между атомами и более крупными частицами в функции расстояния между ними приведена на рис. 2.18, а, где по оси абсцисс отложено расстояние между смежными атомами, а по оси ординат — силы взаимодействия между ними: I и II — силы притяжения и отталкивания соответственно и III — результирующая двух этих сил. Атомы могут находиться в равновесных положениях, если соблюдается равенство сил притяжения и отталкивания, и в этом случае потенциальная энергия твердого тела должна быть минимальной. Полагая, что $F = -\frac{dh_r}{dr}$, найдем, что суммарная потенциальная энергия взаимодействия двух атомов выражается зависимостью

$$W = (A/nr^{n+1}) - (B/mr^{m+1}). \quad (2.46)$$

На рис. 2.18, б показано изменение потенциальной энергии атома в функции от расстояния между ними в твердом теле. При значительных межатомных расстояниях потенциальная энергия условно принимается равной нулю, так как при большом общем объеме, в котором находятся атомы, они не взаимодействуют. По мере сближения атомов потенциальная энергия уменьшается. Поскольку межатомным расстоянием в твердых телах соответствуют минимальные энергии, твердые тела существуют и при отсутствии внешних сжимающих сил. При некотором критическом расстоянии r_0 потенциальная энергия достигает своего минимума $W_{\text{мин}}$, а затем при

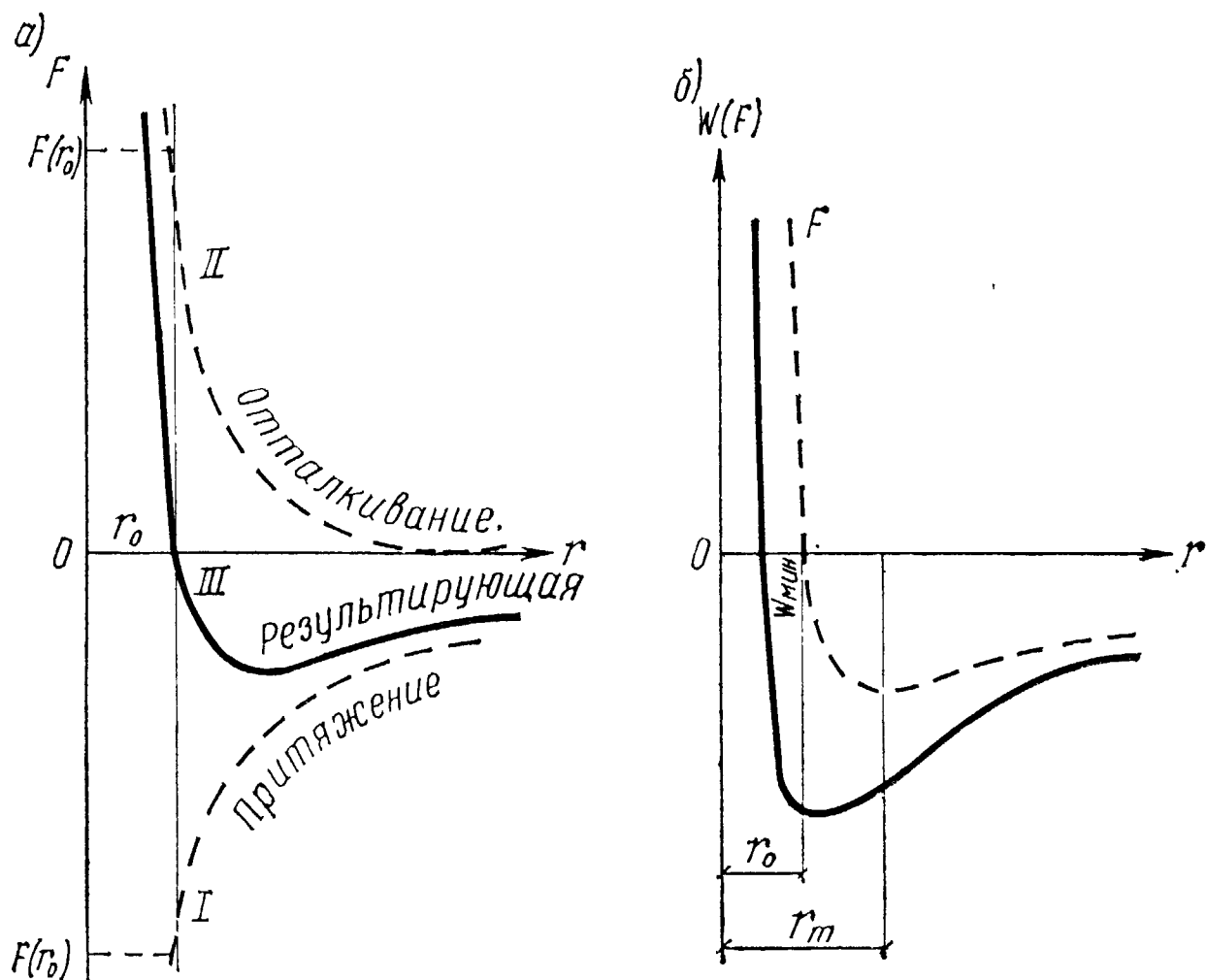


Рис. 2.18. Изменение сил (а) и энергии (б) в зависимости от расстояния между взаимодействующими частицами

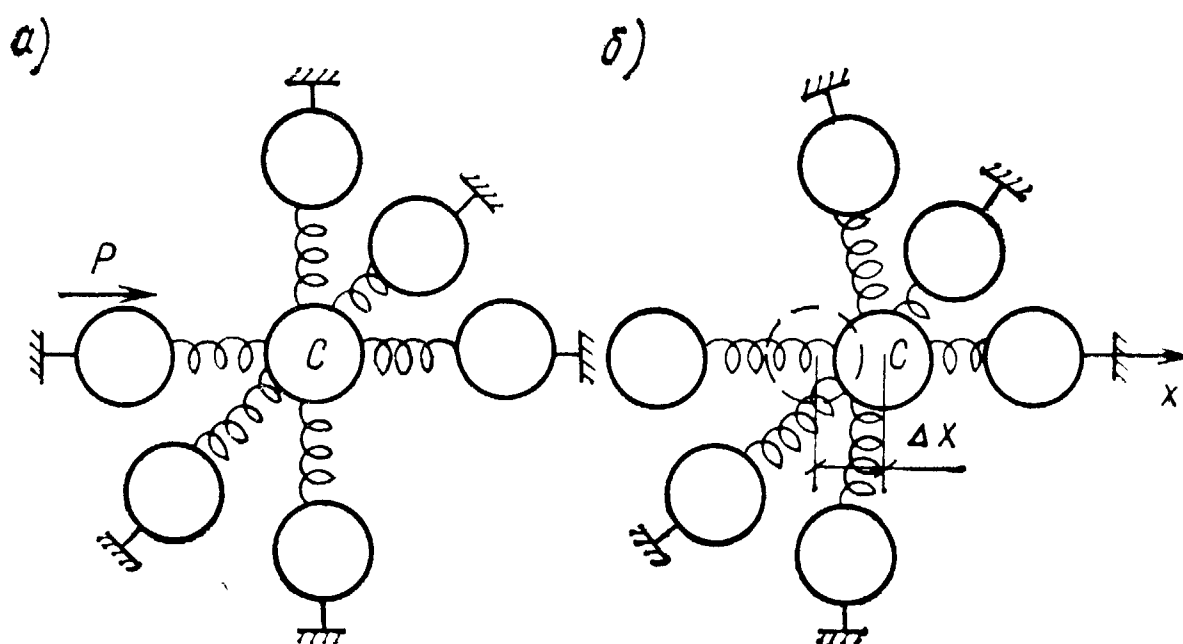


Рис. 2.19. Схема колебаний атома С

а — в положении равновесия; б — при смещении вдоль оси x

$r < r_0$ она быстро возрастает, и это обусловливается тем, что плотность твердого тела является конечной величиной.

С физической точки зрения наибольший интерес представляет участок кривой вблизи точки минимума, где атомы не испытывают действия какой-либо резуль-

тирующей силы, возникающей при взаимодействии атома с ближайшими соседями. В этой связи, следуя положениям работы [121], рассмотрим модель, состоящую из группы атомов твердого тела, жестко закрепленных на своих местах, и предположим, что центральный атом C может под влиянием каких-либо сил перемещаться. Связь между атомом C и остальными изобразим в виде упругих пружин (рис. 2.19).

В первом приближении принимается, что длина пружин вдоль осей z и y не изменяется (линейно-плоская модель). Предположим также, что под действием силы P центральный атом C переместился относительно своих соседей в направлении x на расстояние Δx (рис. 2.19, б). В этом случае между атомами возникают неуравновешенные силы, которые вызовут в пружинах деформации растяжения и сжатия в направлении x . Кривая на рис. 2.18, б собственно и выражает характер изменения энергии атома с изменением расстояния между ним и соседними атомами. Если же изменяется расстояние только по отношению к одному атому, то энергию $W_a(x)$ необходимо разделить на число ближайших соседей S . Тогда энергия ΔW_a , связанная с изменением координаты атома C от x_0 до x , т. е. на величину перемещения Δx , выразится уравнением

$$\Delta W_a = (2/S) [W_a(x - \Delta x) + W_a(x_0 + \Delta x) - 2W_a(x_0)]. \quad (2.47)$$

Первый член этого уравнения характеризует энергию центрального атома с правым соседом, а второй — с левым. Коэффициент 2 введен потому, что перемещение атома C относительно его соседа вызывает равные изменения энергии у смещенного и неподвижного атомов.

Если функцию $W_a(x)$ с минимумом в точке r_0 разложить в ряд Тейлора, то общее изменение энергии атома C и его соседей при малых смещениях будет равно

$$\Delta W = (2/S)(\partial^2 W_a / \partial x^2)_{x_0} (\Delta x)^2 = \alpha (\Delta x)^2 \quad (2.48)$$

где

$$\alpha = (2/S) (\partial^2 W_a / \partial x^2)_{x_0}, \quad (2.49)$$

Согласно закону изменения потенциальной энергии (2.48), центральный атом можно рассматривать как простой гармонический осциллятор, а это значит, что все атомы под действием силы P совершают гармонические колебания (вибрируют) относительно своих равно-

весных положений. Следовательно, сила $\bar{P}$, действующая на каждый атом, является функцией его смещения, т. е.

$$P = -\partial (\Delta W_0) / (\partial x) = -\alpha (\Delta x). \quad (2.50)$$

Дифференциальное уравнение, описывающее движение атома массой m_a , имеет вид

$$m_a \frac{d^2 (\Delta x)}{dt^2} = -\alpha (\Delta x). \quad (2.51)$$

Решение этого уравнения известно:

$$\Delta x = A_0 \cos \sqrt{k/m_a} t. \quad (2.52)$$

В связи с этим угловая частота колебаний атома равна

$$\omega = \sqrt{k/m_a}, \quad (2.53)$$

а частота колебаний атома (или эйнштейновская частота) будет выражаться зависимостью

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m_a}. \quad (2.54)$$

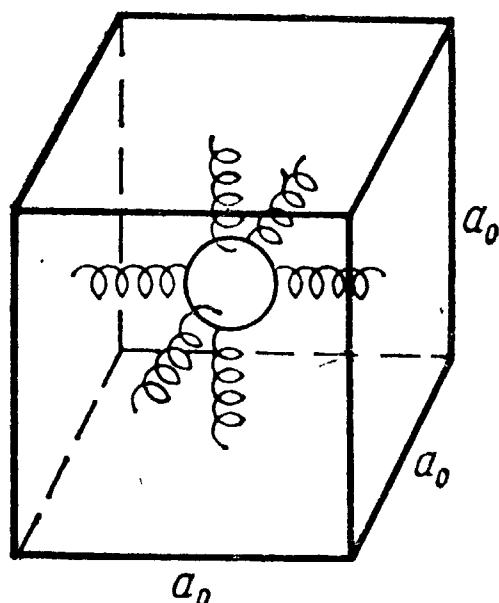


Рис. 2.20. Элементарный куб вокруг атома

Величину k обычно принимают за коэффициент пропорциональности между восстанавливающей силой и смещением, однако такая интерпретация не вполне физически обоснована.

Допустим, что к элементарному кубу с ребром a_0 , внутри которого атом удерживается в некотором равновесном положении упругими связями (рис. 2.20), применим закон Гука. Если теперь к элементарному кубу приложить растягивающую силу P_p , тогда в направлении ее действия ребро куба удлинится на Δa_0 . В таком случае имеем

$$E = \Delta a_0 / a_0 = P_p / a_0, \quad (2.55)$$

или

$$\Delta a_0 E = P_p / a_0. \quad (2.56)$$

Коль скоро упругая деформация материала определяется равнозначными деформациями межатомных связей, учитывая (2.54), можем написать

$$k = \Delta a_0 E. \quad (2.57)$$

Отсюда следует, что k не безразмерный коэффициент, а сила, приходящаяся на единицу длины ребра элементарного куба. Другими словами, k можно расценивать и как восстанавливающую силу, приходящуюся на единицу длины межатомных связей при упругом деформировании материала.

Приведенная модель позволяет рассмотреть ряд процессов, происходящих в реальных твердых телах и структурированных системах, если соответствующим образом учесть, что соседние атомы в них также перемещаются. При анализе всех возможных движений атомов и атомных комплексов установлено [121], что частоты собственных колебаний их могут изменяться от $3 \cdot 10^{12}$ Гц вплоть до низкочастотных (звуковых) колебаний. Каждое отдельное механическое колебание называется фононом и смещение любого атома в кристалле или более крупных частиц в реальных твердых телах определяется суммированием всех фононов, каждый из которых характеризуется амплитудой и частотой колебаний.

Учитывая изложенное, модель цементного геля можно представить в виде системы из множества материальных точек $m_1, m_2, \dots, m_n$, соединенных одна с другой упругими силами — пружинами $k_1, k_2, \dots, k_{n+1}$. Для упрощения такую сложную систему удобно рассматривать как совокупность связанных между собой колебательных систем, каждая из которых обладает одной степенью свободы. В этом случае, определив свойства отдельных составляющих сложной системы, не трудно представить себе механическое поведение всей системы в целом [8, 27, 129, 151].

При разделении сложной связанной системы на части поступают следующим образом: закрепляют все точки системы, кроме первой, получают первую систему с одной степенью свободы; затем, закрепив все точки, кроме второй, получают вторую систему с одной степенью свободы и т. д. Перебрав аналогичным образом все точки сложной системы, будем иметь s — систем, для каждой из которых характерна одна степень свободы. Такие системы называются парциальными (например, $k_1 \leftarrow m_1 \rightarrow \rightarrow k_2$).

Допустим, что две массы — m_1 и m_2 и пружины k_1, k_2, k_3 , их связывающие, одинаковы (рис. 2.21, а). Закрепим массу m_2 и отклоним массу m_1 в направлении, перпендикулярном к пружинам (рис. 2.21, б), тогда эта

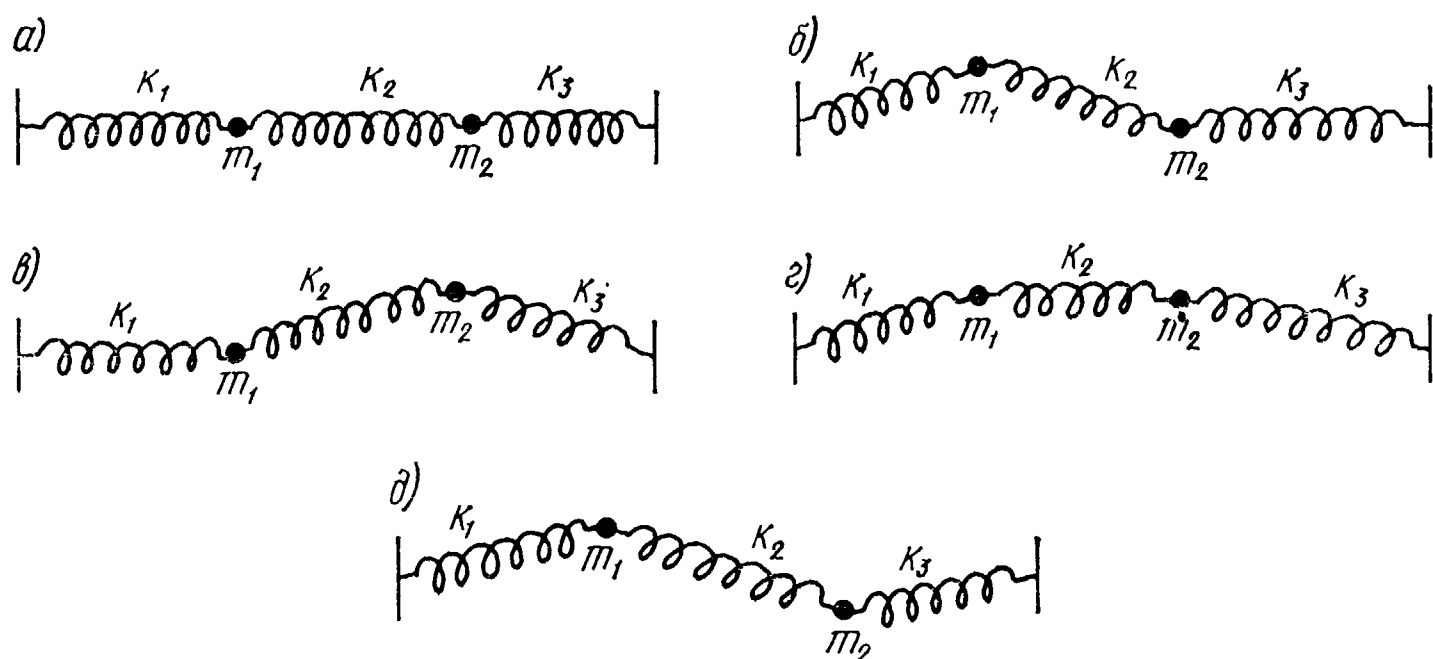


Рис. 2.21. Колебания связанных (парциальных) систем

масса будет совершать гармонические колебания, если пренебречь затуханием. Собственная частота полученной таким образом парциальной системы — первая парциальная частота определится величиной массы m_1 и упругостью пружин k_1 и k_2 . Далее, если закрепить массу m_1 и отклонить массу m_2 (рис. 2.21, в), то она будет совершать такие же колебания с той же частотой, образуя вторую парциальную систему. Если освободить обе массы m_1 и m_2 , тогда образуются две парциальные системы со связанными частотами колебаний. В этом случае движение каждой из масс изменяет напряжение пружины k_2 , и сила действия ее на одну из масс определится положением другой массы.

Для возбуждения собственных колебаний в системе (рис. 2.21, а) обеим массам — m_1 и m_2 надо сообщить начальные отклонения. Допустим, что массы получили равные по величине отклонения и в одну сторону (рис. 2.21, г), тогда пружина k_2 не сообщит ускорения обеим массам, и они будут испытывать действие лишь одинаково растянутых пружин k_1 и k_3 . Массы m_1 и m_2 будут совершать колебания в той же фазе с одинаковой частотой, которая меньше, чем парциальные частоты обеих систем, так как в рассмотренном случае восстанавливающая сила меньше по величине, чем у каждой из парциальных систем.

При одинаковых начальных отклонениях в разные стороны (рис. 2.21, д) каждая масса окажется под действием не только одинаково растянутых пружин k_1 и k_3 , но и пружины k_2 . В связи с этим в каждый момент времени отклонения масс будут равны по величине и про-

тивоположны по знаку; они окажутся в состоянии гармонических колебаний с одинаковой частотой, однако противоположных по фазе, поэтому частота колебаний превзойдет общую парциальную частоту обеих связанных систем.

При соответствующем выборе начальных отклонений можно привести обе массы в состояние гармонических колебаний с одной из двух различных частот. Одна из них будет лежать выше общей парциальной частоты связанных систем, а другая — ниже. Эти частоты именуется нормальными, или частотами связи, а гармонические колебания, соответствующие им, называются нормальными колебаниями. В общем случае при произвольных начальных условиях в каждой из связанных систем могут возникнуть одновременно оба нормальных гармонических колебания с различными частотами.

При сложении двух разночастотных гармонических колебаний с одинаковыми амплитудами возникают биения; амплитуда колеблющейся массы, периодически изменяющаяся от максимума до нуля, будет постоянно уменьшаться, пока эта масса не остановится. В этот момент в колебательное состояние с возрастающей амплитудой придет вторая масса, находившаяся ранее в покое, и под ее действием вновь начнут постепенно нарастать амплитуды колебаний первой массы, в процессе которых станет затухать амплитуда колебаний второй массы. Такая картина возбуждения одного из нормальных колебаний или обоих нормальных колебаний одновременно может повторяться при явлениях биения многократно. В рассмотренных случаях энергия от одной колебательной массы «перекачивается» к другой через упругую связь (пружину). Действуя через нее, первая масса раскачивает вторую и, хотя амплитуда колебаний первой массы и убывает, она все время опережает вторую массу, продолжая ее раскачивать даже тогда, когда амплитуда второй становится больше, чем первой. Раскачивание может прекратиться после остановки первой массы, однако в этот момент вся энергия перейдет ко второй массе и она начнет раскачивать первую массу; энергия снова возвращается к первой массе, и этот процесс будет повторяться в указанной последовательности.

Частота биений и скорость флуктуации энергии зависят от разности частот нормальных колебаний и чем она больше, тем больше частота биений и быстрее «перека-

чивается» энергия. В этой связи проанализируем поведение модели (рис. 2.21, а) при изменении упругости пружины k_2 , постепенно ее растягивая, не нарушая равновесия обеих масс — m_1 и m_2 . Если сильно растянуть пружину k_2 (сделав ее очень мягкой), расстояние между массами m_1 и m_2 значительно увеличится и при их отклонениях напряжение в пружине k_2 будет изменяться малоощутимо, т. е. влияние последней окажется все менее заметным и связь между системами будет все более ослабевать. Поскольку различие в нормальных частотах и их отличие от общей парциальной частоты связанных систем обусловлены в том или ином случае напряжением (упругостью) пружины k_2 , то чем меньше ее влияние, тем меньше будет указанное различие в частотах и ближе к парциальной частоте обеих систем окажутся обе нормальные частоты. Следовательно, с ослаблением связи между двумя системами биения, возникающие в связанных системах, будут проявляться медленнее.

Даже при отсутствии сил трения и очень слабой связи нормальные колебания имеют различные частоты, поэтому явления биения в связанных системах происходят весьма медленно. Поскольку же вследствие наличия трения (сопротивлений) колебания в связанных системах постепенно затухают, то при очень слабой связи они успевают затухнуть раньше, чем ощутимая доля энергии успеет перейти от одной системы к другой, т. е. тогда биения не будут вовсе наблюдаться.

В общем случае каждой парциальной системе присущи две нормальные частоты, несовпадающие с парциальными частотами двух связанных систем. Одна из нормальных частот лежит ниже меньшей из парциальных частот, а другая — выше большей из парциальных частот. Чем слабее связи между системами, тем ближе находятся нормальные частоты к обоим парциальным частотам.

Под влиянием внешних динамических импульсов (например, вибрации) в связанных системах возникает явление резонанса, проявляющееся всякий раз, когда частота гармонической внешней силы совпадает с одной из двух нормальных частот ω_1 и ω_2 системы. Это явление можно квалифицировать как случай, когда под действием внешней гармонической силы система совершает «почти собственные» колебания. При этом роль внешней силы сводится главным образом к преодолению прочно-

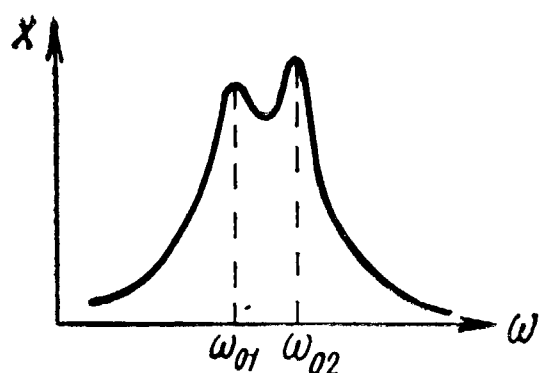


Рис. 2.22. Двухгорбая резонансная кривая

сти связей и сил трения (вязкости) системы. Поскольку каждая связанная система может совершать колебания с нормальной частотой, ей присущей, то при определенных частотах внешнего механического воздействия резонанс будет проявляться только в отдельных системах, т.е. локально. При медленном изменении

частоты возбудителя колебаний резонанс наступает дважды при совпадении с каждой из частот связанной системы; в этом случае резонансная кривая будет иметь двугорбый вид (рис. 2.22).

Если связать два одинаковых резонатора, то они будут реагировать не на каждую порознь взятую парциальную частоту системы, а на две одинаковые частоты, из которых одна находится выше, а другая ниже собственной частоты резонатора. Такой характер совпадения (расщепления) частот проявляется тем выразительнее, чем сильнее связи между резонаторами. Для того чтобы система вошла в резонанс, необходимо определенное время и тем большее, чем быстрее завершается процесс затухания колебаний.

При огромном количестве взаимосвязанных парциальных систем, составляющих цементный гель с различными по степени упругости связями, колебательные явления протекают гораздо сложнее. Однако, несмотря на это, основные положения, приведенные выше, сохраняются в силе.

Из приведенного можно заключить, что под влиянием механического (вибрационного) воздействия цементный гель колеблется не как одно целое, сплошное тело. В зависимости от распределения масс цементных частиц резонансные явления, способствующие псевдоразжижению цементного геля, должны происходить вначале в микрообъемах цементного геля; затем в колебательный процесс постепенно (как бы по цепной реакции) вовлекаются остальные «парциальные системы», и по мере «перекачки» колебательной энергии возникают резонансные явления при совпадении частот вынужденных колебаний с одной из двух нормальных частот каждой «парциальной системы». В этом случае резонансные кривые обра-

зуют многогорбую рельефную поверхность, а сам процесс разжижения цементного геля будет уподобляться процессу, происходящему в так называемом кипящем слое.

В зависимости от водосодержания тиксотропное разжижение цементного геля, происходящее вследствие вовлечения всего его объема в состояние резонанса, может происходить, как это уже было отмечено, при различных частотах вынужденных колебаний. Это очевидно, так как с увеличением количества воды ослабляются внутренние связи между отдельными парциальными системами цементного геля, снижается уровень частотного спектра собственных колебаний масс цементных частиц, медленнее перекачивается энергия, слабее сказывается влияние явлений биения, поэтому такая система меньше реагирует на резонансную частоту вынужденных колебаний.

Например, при X , близком к 1,65, частота возбудителя колебаний может совпадать с парциальной частотой одной из связанных систем, а не с одной из нормальных частот. Вследствие значительной неоднородности цементного геля с групповой разобщенной структурой две какие-либо связанные системы всегда будут отличаться парциальными частотами. Частота вынужденных колебаний может действовать только на одну из систем, имеющую созвучную с импульсной силой парциальную частоту, и она придет в очень слабое колебательное состояние. Здесь не исключена возможность, что во второй системе (находящейся вне поля непосредственного влияния возбудителя) парциальная частота будет совпадать с частотой внешней силы и это может спровоцировать очень сильное колебание. Однако маловероятно, чтобы при этом возникли резонансные явления, так как первая система со слабыми колебаниями будет играть роль «ускорителя» колебаний по отношению к сильно возбужденной второй парциальной системе. Отсюда можно прийти к выводу, что явление резонанса, обусловленное совпадением частот собственных колебаний с частотами вынужденных колебаний, связано с возникновением благоприятных условий для поступления в систему определенного количества энергии от источника внешней силы. Такая энергетическая ситуация наступает в основном в связанных однородноплотных парциальных системах при близком совпадении частот вынужденных колебаний с одной из нормальных частот возбуждаемой системы.

Собственное колебание какой-либо материальной частицы связанной системы, возникает в том случае, когда при быстро изменяющейся силе за период колебаний частице сообщается толчок и она приходит в колебательное движение. Частота собственных колебаний ω_0 определяется свойствами самой системы и для рассмотренных осциллирующих систем может быть вычислена по формуле (2.54), т. е.

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m}. \quad (2.58)$$

Восстанавливающую силу k , приходящуюся на единицу длины связи y между цементными частицами при ее «упругом» деформировании под влиянием вибрационных колебаний (в случае обратимой тиксотропии цементного геля), можно определить в соответствии с формулой (2.57) зависимостью

$$k = y\tau_y. \quad (2.59)$$

Величина τ_y , характеризующая предел упругости цементного геля при сдвиге, может быть принята по соотношению $\tau_y \approx 0,5\tau_0$. Следовательно:

$$k = 0,5y\tau_0. \quad (2.60)$$

Если выразить массу частиц m через условный диаметр d , тогда при известной частоте вынужденных колебаний ω_v , соответствующей тиксотропному превращению цементного геля при данной его консистенции, по формуле для ω_0 можно вычислить значения k :

$$k = 0,063\omega_v^2 d^3. \quad (2.61)$$

Затем, зная k и τ_y , нетрудно определить y из соотношения (2.61), т. е.

$$y = k/\tau_y.$$

Наиболее достоверные результаты вычислений могут быть получены при значениях $X=0,876$ и 1, поскольку в этих случаях с большей точностью удастся экспериментально измерить частоты вынужденных колебаний (вибрации) ω_v .

Ранее было показано [4], что мельчайшие фракции, до 80% которых содержится в современных цементах, не способны существовать разрозненно в силу поверхностно-активных явлений и объединяются в агрегаты (флокулы) крупностью примерно 25 мкм и более. Агрегаты

порядка 25 мкм обладают бóльшими резонансными свойствами, чем более крупные, так как нормальные частоты первых находятся выше последних. Можно принять, что с учетом сольватного слоя воды диаметр таких агрегатов достигает 30 мкм, а масса их $m=0,435 \cdot 10^{-10} \text{ г} \times \times \text{с}^2/\text{см}$. Поскольку при $X=0,876$ $\tau_0=1040 \text{ Па}$, будем иметь $\tau_y=530 \text{ Па}$; $k=6,8 \cdot 10^{-5}$ и $y=1,27 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Аналогично получим при $X=1$ и $\tau_0=134 \text{ Па}$; $k=1,7 \cdot 10^{-5}$ и $y=1,27 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ (0,0127 мкм). Принимая y за величину постоянную, можно вычислить k , а по нему ω_0 для всех значений X цементного геля (табл. 2.2).

ТАБЛИЦА 2.2. ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЙ X

Параметр	Значения X цементного геля			
	0,876	1	1,4	1,6
$\tau_0 \text{ г/см}^2$	10,6	2,68	0,68	0,046
$\tau_y \text{ г/см}^2$	5,3	1,34	0,34	0,023
$k, \text{ г/см}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,43 \cdot 10^{-5}$	$0,29 \cdot 10^{-6}$
$\omega_0, 1/\text{с}$	200	100	50	10

Полученные значения частот собственных колебаний ω_0 следует рассматривать как максимальные для соответствующей консистенции цементного геля, и здесь уместно отметить, что величины ω_v вполне удовлетворительно согласуются с частотами вынужденных колебаний, при которых достигается разжижение цементного геля.

Если масса цементной частицы окажется выведенной из состояния покоя силой, величина которой изменяется по гармоническому закону, то установившееся (с постоянной амплитудой) колебательное движение будет в той или иной мере повторять характер движения внешней силы. В этом случае в области резонанса упругая связь помимо внешней силы сообщает массе частицы m необходимое ускорение, и роль возбудителя колебаний сводится только к преодолению силы вязкости (трения).

Как уже было отмечено, при возникновении внешней силы всегда возбуждаются собственные колебания, которые затем трансформируются в вынужденные, поэтому картину колебательного процесса можно рассматривать как наложение двух явлений: собственных колебаний, вызванных включением внешней силы, и вынужденных

колебаний, создаваемых постоянно действующей в течение определенного времени гармонической внешней силой. При резонансе частоты этих двух колебаний совпадают, и, следовательно, смещение (деформацию связей) колеблющейся системы можно [95, 125] выразить следующим образом:

$$z = a_0 e^{-\alpha t} \sin(\omega_0 t + \psi_c) + a_B \sin(\omega_B t + \varphi), \quad (2.62)$$

где a_0 — начальная амплитуда собственных колебаний; a_B — амплитуда вынужденных (установившихся) колебаний; ψ_c и φ — их фазы.

При подключении внешней силы $z=0$ и $v=dz/dt=0$. Тогда, подставляя в соотношение (2.62) $t=0$, получим

$$a_0 \sin \psi_c + a_B \sin \varphi = 0. \quad (2.63)$$

С другой стороны, если показатель затухания собственных колебаний $\alpha \leq \omega_0$, то дифференцируя выражение (2.62) и пренебрегая величиной αa_0 по сравнению с $a_0 \omega_0$, приближенное значение скорости колеблющейся системы можно выразить уравнением:

$$v \approx \omega_0 a_0 e^{-\alpha t} \cos(\omega_0 t + \psi_c) + \omega_B a_B \cos(\omega_B t + \varphi). \quad (2.64)$$

Принимая в (2.64) $t=0$ и $v=0$, получим

$$a_0 \cos \psi_c + a_B \cos \varphi = 0. \quad (2.65)$$

Из соотношений (2.63) и (2.65) следует, что

$$a_0 = a_B; \quad \psi_c = \varphi + \pi.$$

Таким образом, при противоположно направляемых фазах амплитуда собственных колебаний равна амплитуде вынужденных колебаний, в связи с чем результирующее смещение, определяемое выражением (2.62), будет иметь вид:

$$z = a_B (1 - e^{-\alpha t}) \sin(\omega_B t + \varphi). \quad (2.66)$$

Результат сложения обоих колебаний выражает собой такое колебательное движение, когда амплитуда его нарастает до значения a_B по закону $1 - e^{-\alpha t}$.

Из выражения (2.62) можно заключить, что вследствие затухания собственных колебаний в системе останутся одни вынужденные колебания; чем меньше затухание системы, тем больше времени потребуется пока затухнут собственные колебания и будет дальше длиться процесс установления равновесия. Это означает, что чем резче выражены резонансные свойства, тем продолжительнее процесс, при котором возникает резонанс.

Явление резонанса и вместе с этим разжижение цементного геля наблюдается только в том случае, когда за время установления вынужденных колебаний резонаторов внешнее гармоническое воздействие не прекращается и его динамические параметры не изменяются.

Характер нарушения связей между частицами при проявлении тиксотропии цементного геля может быть в какой-то мере уподоблен механизму упруговосстанавливающейся деформации. В самом деле, в условиях установившихся резонансных колебаний частицы твердой фазы колеблются в режиме внешней гармонической силы, а поэтому процесс разрушения связей должен чередоваться с периодическим их восстановлением в моменты, когда амплитуда колебаний приближается по величине к нулевому значению. Эти промежутки времени численно равны периоду колебаний, т. е.

$$T = 2\pi \sqrt{m/k}. \quad (2.67)$$

Учитывая, что $\omega_0 = 2\pi \sqrt{m/k}$, можно написать

$$T = 1/\omega_0. \quad (2.68)$$

Подставляя в (2.68) значения ω_0 , соответствующие структурной прочности цементного геля при различных X (табл. 2.2), получим: при $\omega_0 = 200$ Гц — $T = 0,005$ с; при $\omega_0 = 100$ Гц — $T = 0,01$ с; при $\omega_0 = 50$ Гц — $T = 0,02$ с и при $\omega_0 = 10$ Гц — $T = 0,1$ с.

Из этих данных следует, что с увеличением структурной прочности цементного геля промежутки времени, в течение которых в области резонансных колебаний восстанавливаются разрушенные внутренние связи между частицами, значительно сокращаются, поэтому для поддержания разжиженного состояния частота колебаний внешней силы должна быть тем выше, чем меньше воды в цементном геле и прочнее в ней структурные связи. Эта особенность структурных связей периодически восстанавливаться при резонансных колебаниях частиц твердой фазы под влиянием внешних гармонических воздействий и определяет обратимый характер тиксотропии структурированных гелей, т. е. обратимый переход из состояния геля в золь и, наоборот, из золя в гель (гель $\rightleftharpoons$ золь).

Таким образом, из всего рассмотренного можно сделать вывод, что в общем случае нельзя отождествлять тиксотропное состояние цементного геля и подобных ему структурированных систем с проявлением броуновского

(неупорядоченного теплового) движения, для которого требуется достаточное количество жидкой фазы. Резонансный характер псевдоразжижения свидетельствует о том, что это явление может наблюдаться и при отсутствии в системе свободной жидкости.

При разжижении возникают условия для активизации сил, способствующих уплотнению цементного геля. В процессе разрушения структурных связей между частицами некоторый объем жидкости диффузного слоя переводится кратковременно в состояние обычной вязкой жидкости и освобождается часть поверхностной энергии. Вместе с этим вследствие дезагрегации флокул возрастает число частиц цемента, вокруг которых ориентируются молекулы воды, образующие адсорбционный и первые слои диффузной оболочки. Происходящее перераспределение воды создает благоприятные условия для более близкого порядка во взаиморасположении цементных частиц в момент прекращения внешнего механического воздействия на цементный гель. В результате происходит дополнительное стяжение (конструкция) объема цементного геля (по сравнению с первоначальным объемом), способствующее его уплотнению.

2.4. СТАТИЧЕСКАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ВЗВЕШИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Структурные связи, образующиеся в цементном геле, создают дополнительное сопротивление погружению в него твердого тела (зерен заполнителя).

В отличие от нормальных жидкостей, подчиняющихся закону Архимеда, взвешивающая или поддерживающая сила (несущая способность) цементного геля — величина переменная, зависящая от степени связности системы и от состояния, в котором она находится: в движении или покое, поэтому следует различать статическую и динамическую взвешивающую способность цементного геля.

Статическая взвешивающая способность определяется сопротивлением цементного геля сдвигающим силам, возникающим при медленном погружении тела под действием собственной массы.

Погружение тела может происходить при условии, если масса тела за вычетом массы вытесненного им объ-

ема цементного геля будет больше предельного напряжения сдвига.

Допустим, что при погружении зерна шарообразной формы сопротивление сдвига преодолевается по всей поверхности его соприкосновения с цементным гелем. Пренебрегая силой поверхностного натяжения жидкой фазы как величиной ничтожно малой по сравнению с τ_0 , запишем условие погружения шара в цементный гель [86]:

$$4\pi r_{\text{ш}}^2 \tau_0 < 4/3\pi r_{\text{ш}}^3 (\gamma_{\text{ш}} - \gamma_{\text{г}}),$$

откуда

$$\frac{d_{\text{ш}}}{6} (\gamma_{\text{ш}} - \gamma_{\text{г}}) > \tau_0; \quad (2.69)$$

$d_{\text{ш}}$, $\gamma_{\text{ш}}$ — диаметр и объемная масса шара соответственно.

Форма зерна песка, щебня или гравия может значительно отличаться от шарообразной, поэтому погружение их в цементный гель под влиянием собственной массы происходит при бóльших сопротивлениях, чем шарообразных зерен. Для приближения к реальным условиям влияние формы может быть учтено соответствующим коэффициентом. Φ . Зерна песка и более крупных фракций имеют обычно форму, близкую к овоиду или эллипсу и реже плоскую, в связи с чем коэффициент Φ изменяется в пределах от 1,1 до 2.

С некоторыми допущениями коэффициент Φ может быть выражен отношением бóльшего размера зерна в поперечнике — d_{max} к меньшему — d_{min} , т. е.

$$\Phi = d_{\text{max}}/d_{\text{min}}. \quad (2.70)$$

Обозначив через d_{yc} — условный диаметр зерна по ситовому анализу и определив Φ , связь между d_{yc} и эквивалентным диаметром шара — $d_{\text{ш}}$ можно записать в следующем виде:

$$d_{\text{yc}} = \Phi d_{\text{ш}} \text{ или } d_{\text{ш}} = \frac{d_{\text{yc}}}{\Phi}. \quad (2.71)$$

Если подставить вместо $d_{\text{ш}}$ его значение в (2.69), то условие погружения зерен различной крупности с объемной массой $\gamma_{\text{з}}$ в цементный гель можно переписать в виде

$$d_{\text{yc}} \geq 6\Phi\tau_0/(\gamma_{\text{з}} - \gamma_{\text{г}}). \quad (2.72)$$

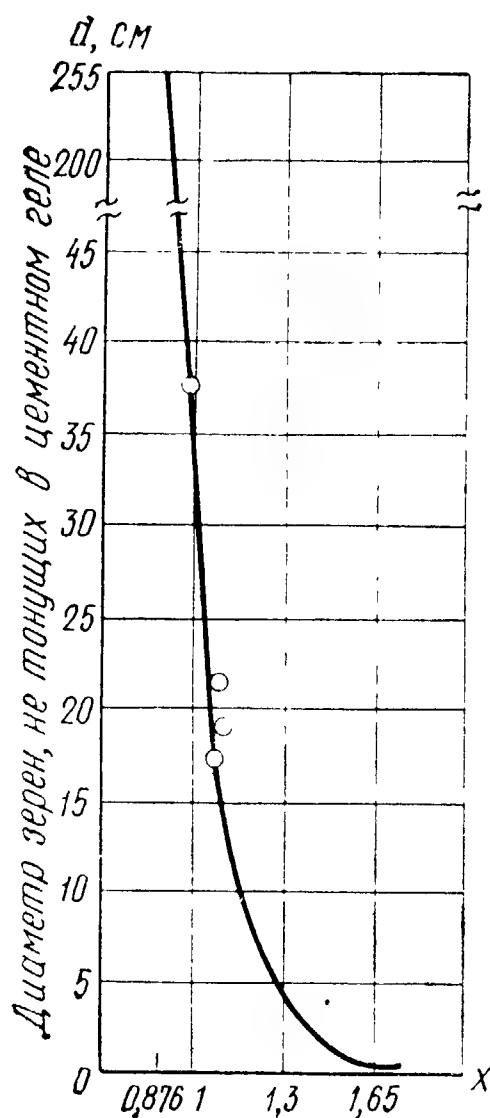


Рис. 2.23. Статическая взвешивающая способность цементного геля

При прочих равных условиях взвешивающая способность цементного геля зависит от адсорбционной способности (водопотребности) цемента — $K_{н.г}$ и общего водосодержания, которое удобно выражать через $XK_{н.г}$. Характер зависимости, соответствующей условию (2.72) имеет вид, аналогичный функции τ_0 от X , что свидетельствует о преобладающем влиянии на процесс погружения зерен различной крупности структурной прочности цементного геля (рис. 2.23).

Судя по рис. 2.23, погружение зерен различной крупности в цементный гель в ряде случаев либо вовсе не происходит или весьма затруднено. Для того чтобы этот процесс стал возможным, необходимо разрушить структурные связи соответствующим механическим воздействием (напри-

мер, вибрированием), способным разжижить цементный гель. Если в цементный гель, заключенный в емкость (сосуд), поместить зерно песка или щебня определенной массы и затем воздействовать вибрацией, то при разжижении цементного геля создадутся благоприятные условия для погружения в него зерна под влиянием собственной массы и инерционной силы. Погружение зерна начинается не сразу, а после установления вынужденных колебаний частиц в цементном геле, при этом зерна песка или щебня в этот процесс не будут вовлекаться из-за несоизмеримости их массы с массой цементных частиц. Зерно с определенной скоростью, зависящей от его массы и вязкости цементного геля, будет погружаться до тех пор, пока в нем при отключении источника колебаний (вибрации) не наступит новое состояние структурного равновесия. Опустившееся на некоторую глубину зерно затем остается на этом же уровне и не всплывает, принимая исходное положение, так как этому препятствуют восстановившиеся структурные связи цементного геля.

Экспериментальные исследования динамической взвешивающей способности цементного геля, проведенные при различных режимах вибрирования (табл. 2.3), показывают, что скорость погружения зерен одинаковой массы и формы зависит от структурной плотности и полноты разрушения внутренних связей цементного геля. При прочих равных условиях зерно погружается в цементный гель тем быстрее, чем оно тяжелее, а при одинаковых массах и крупности — чем ближе форма зерна к шарообразной. После кратковременного перевода цементного геля в жидкое состояние, увеличение скорости вибрирования заметно не влияет на скорость погружения зерен различной крупности; другими словами, при $\tau_0 = 0$ взвешивающая способность определится подъемной силой Архимеда, возникающей вследствие разности объемных масс зерна и жидкой фазы цементного геля. Таким образом, если скорость и глубина погружения зерен различной крупности в покоящемся цементном геле обуславливается преодолением его структурных связей только под влиянием собственной массы зерен, то при вибрационном воздействии масса их играет подчиненную роль, так как сопротивление структурных связей цементного геля либо сильно ослабляется, или вовсе не сказывается (при полном их разрушении). Однако здесь следует иметь в виду, что в общем случае масса зерна, действующая в сторону результирующей ускорения, облегчает работу, затрачиваемую на преодоление сопротивления структурных связей цементного геля при вибрационном воздействии.

Поскольку опустившееся вниз зерно затем не всплывает после прекращения вибрации (это можно наблюдать при вибрировании бетонной смеси на пористых заполнителях), то полагаем, что результирующее ускорение, направленное вниз, превышает составляющие ускорения, направленного вверх, и, следовательно, определяющее влияние оказывает в основном величина максимального ускорения в направлении погружения зерна. В связи с этим можно считать, что действие вибрации, обуславливающей уменьшение взвешивающей способности цементного геля, выражается в некоторой степени в увеличении массы погружающегося в него тела за счет силы инерции.

При гармонических колебаниях наибольшее ускорение может быть записано в следующем виде [4]:

ТАБЛИЦА 2.3. СКОРОСТЬ ПОГРУЖЕНИЯ ЗЕРЕН В ЦЕМЕНТНОМ ГЕЛЕ (ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ К_{НГ} =0,27) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ВИБРИРОВАНИЯ

$d_{max}, \text{ мм}$	$d_{min}, \text{ мм}$	d_{max}/d_{min}	Масса зерна, г	Форма зерен	Скорость погружения зерен, см/с, при										
					$X=1 \quad \gamma_{\Gamma}=2,1 \text{ г/см}^3$		$X=1,1 \quad \gamma_{\Gamma}=1,98 \text{ г/см}^3$				$X=1,35 \quad \gamma_{\Gamma}=1,95 \text{ г/см}^3$				
					Скорость вибрации, см/с										
					6,73	7,5	10,5	50,5	6,73	7,5	10,5	50,5	6,73	7,5	
9	8	1,125	0,65	Геоид	0,0334	0,0625	0,083	2,6	1,8	2,1	2,5	8,7	11	15	25
16	12	1,33	2,88	Эллипсоид	0,333	0,434	0,5	6,0	2	2,2	5,8	8,05	15	17	28
19	16	1,285	5,4	Плоская	0,0835	0,117	0,15	3,8	2,8	2,97	3,2	9	18	22	26,5
25	23	1,08	8,25	»	0,133	0,167	0,2	4	2,8	3,2	3,5	7,6	19	23	25,5
43	30	1,43	37,8	Эллипсоид	0,24	0,267	0,333	4,7	4,4	4,6	5	10,33	25	27	31
30	24	1,25	11,9	Плоская	0,334	0,42	0,5	2,1	2,3	2,5	3	8	18	23	26
43	32	1,34	19,35	»	0,03	0,06	0,085	2,6	1,8	2,2	2,5	9,6	11	16	24,5
62	38	1,63	111,35	Эллипсоид	0,6	0,935	1,35	10,5	9,3	10	11	23	—	—	—
61	44	1,385	66,9	Плоская	0,2	0,25	0,3	2,6	3,4	3,8	4,4	16,5	—	—	—
59	42	1,4	103,65	Эллипсоид	0,835	0,932	1,03	5,4	3,6	4,2	4,8	24	—	—	—
86	47	1,83	259,85	»	1,47	1,6	1,8	13,5	14	16,0	18	60	—	—	—
88	57	1,545	181,42	Плоская	0,37	0,54	0,55	5	4	5,2	5,2	26	—	—	—

$$\max p_3 = 4\pi^2 \omega_3^2 a_3. \quad (2.73)$$

Тогда фиктивная объемная масса зерна, как бы возросшая под влиянием ускорения от вибрации, будет равна

$$\gamma'_3 = \gamma_3 \frac{p_3 + g}{g} = \frac{4\pi^2 \omega_3^2 a_3}{g} (\gamma_3 + 1), \quad (2.74)$$

где ω_3 — частота колебаний в 1 с; a_3 — амплитуда колебаний, см.

Пренебрегая явлением, вызывающим нарушение сцепления цементного геля с поверхностью зерна при периодическом разрушении структурных связей в процессе вибрирования, запишем условие динамической взвешивающей способности цементного геля, подставив в (2.74) вместо γ_3 его значение с учетом влияния инерционного фактора:

$$d_{yc} \geq \frac{6\Phi\tau_0}{\gamma_3 \left(\frac{4\pi^2 \omega_3^2 a_3^2}{g} + 1 \right) - \gamma_r}. \quad (2.75)$$

Решив (2.75) относительно частоты ω_3 , после преобразований получим

$$\omega_3 \geq \sqrt{\frac{\frac{6\Phi\tau_0}{\gamma_3} - d_{yc} \left(1 - \frac{\gamma_r}{\gamma_3} \right)}{0,04a_3 d_3}}. \quad (2.76)$$

Из условия (2.76) следует, что частота вибрирования, способствующая погружению зерна под действием его собственной массы, зависит от прочности связей и объемной массы (плотности) цементного геля, размера, формы и объемной массы зерна, а также от амплитуды его колебаний.

Подставляя в (2.76) численные данные для τ_0 , γ_3 и γ_r , соответствующие определенным значениям X , по величине амплитуды a_3 можно вычислить частоты ω_3 , при которых зерна различной крупности способны преодолевать сопротивление структуры цементного геля и погружаться в него при вибрационном воздействии. Графические зависимости, соответствующие амплитуде колебаний 0,1 см, показывают (рис. 2.24), что при $d_3 \leq 0,1$ см ветви кривых асимптотически приближаются к оси ординат (частот), т. е. для погружения столь мелких зерен необходимы более высокие частоты колебаний, чем это было определено при рассмотрении резонансного механизма тиксотропного разжижения цементного геля.

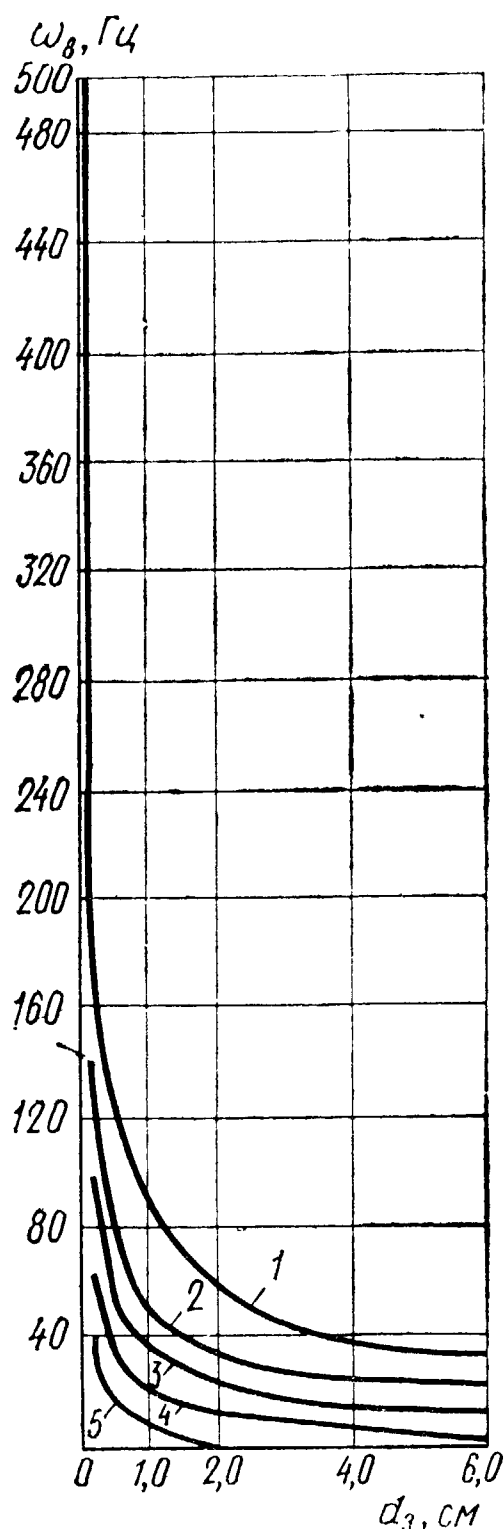


Рис. 2.24. Динамическая взвешивающая способность цементного геля

1, 2, 3 и 4 — при X , равных 0,876; 1; 1,3; 1,6 соответственно

Если в цементный гель поместить большое число зерен, например песка одной крупности, то они не составят сплошной среды, так как между зернами не возникают собственные структурные связи; их образует цементный гель при надлежащем адгезионном сцеплении с поверхностью зерен. Поскольку даже самые мелкие зерна песка имеют несравненно большую массу, чем цементные частицы (флокулы), то частоты собственных колебаний таких зерен (обусловленные частотами возбудителя колебаний) будут на несколько порядков ниже собственных частот колебаний цементных частиц, поэтому при установившихся вынужденных колебаниях зерен песка разжижение сильно концентрированного цементного геля (например, при $X \leq 1$) произойти не может. Однако возникающие при этом амплитудные деформации могут создать условия для погружения зерен определенной крупности под действием собственной массы и силы инерции в цементный гель. Исключением могут служить ситуации, когда вследствие слабых структурных связей, формирующихся в цементном геле при высоких значениях B/C , они легко разрушаются под влиянием

низкочастотной вибрации. В этом случае совмещаются условия проявления тиксотропии цементного геля и погружения (осаждения) в нем зерен той или иной крупности.

При исследовании кинетики седиментации высокодисперсных частиц Стоксом установлено, что скорость этого процесса в суспензиях зависит от ряда факторов: крупности и концентрации частиц, их коагуляции и др. Как видно из табл. 2.4, одиночные частицы осаждаются в воде очень медленно, и для того, чтобы частица разме-

ТАБЛИЦА 2.4. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ В ВОДЕ ПО СТОКСУ ОТ ДИАМЕТРА И ВРЕМЕНИ ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ

Диаметр частиц при плотности 2,65 г/см ³ по Стоксу, мм	Время осаждения частиц на глубину 1 см	Скорость осаждения частиц, см/с	Диаметр частиц при плотности 2,65 г/см ³ по Стоксу, мм	Время осаждения частиц на глубину	Скорость осаждения частиц, см/с
0,05	5 с	0,2	0,0023	36 мин	0,00046
0,0156	50 с	0,02	0,0012	2 ч 24 мин	0,00011

ром 1,2 мкм опустилась в воде на 1 см, требуется 2 ч 24 мин. Как известно, формула Стокса (по которой составлена табл. 2.4) выведена из предположения, что объем жидкости неограниченно велик, между частицами и жидкостью отсутствует сцепление. Условие о неограниченном объеме жидкости практически соблюдается при концентрации суспензии, не превышающей 1%.

Концентрация цементного геля значительно выше той, которой соответствует формула Стокса, поскольку даже при $X=1,65$ концентрация твердой фазы составляет более 0,66%, поэтому надо полагать, что время осаждения частиц цемента в такой среде должно быть значительно бóльшим, чем в воде. Между тем эксперименты показывают, что после приготовления цементного геля при $X \geq 1,65$ процесс осаждения длится не более 1 ч. Это означает, что седиментация частиц цемента происходит в результате их агрегирования в более крупные элементы (флокулы), которые вследствие возросшей массы осаждаются значительно быстрее, чем отдельные частицы цемента.

Если на систему с разобранной флокульной структурой воздействовать вибрацией, то в жидкой фазе суспензии возникнут вихревые токи, которые будут препятствовать процессу осаждения твердой фазы. По мере увеличения концентрации твердой фазы влияние сил притяжения частиц возрастает и осаждение отдельных флокул сильно затрудняется или вовсе становится невозможным, когда между всеми частицами и флокулами образуются структурные связи, т. е. при $X < 1,65$. В этом случае расстояние между отдельными макроструктур-

ными элементами может изменяться только в результате пластической деформации всего объема цементного геля под влиянием собственной массы.

Единственно возможным средством осуществления направленной рекомбинации высокодисперсных частиц твердой фазы в цементном геле является режим вибрирования. Под влиянием вибрационных импульсов процесс коагуляции временно расстраивается — происходит пептизация флокул и тем интенсивнее, чем ближе частота вынужденных колебаний к частоте их собственных колебаний. В процессе пептизации флокул возрастает дисперсность твердой фазы и их способность к взаимодействию, поэтому после окончания вибрирования сцепляется большое число частиц, и обратимый переход цементного золя в гель сопровождается возникновением нового энергетического состояния равновесия внутренних сил в цементном геле.

Из изложенного видно, что условие (2.76), выведенное для сравнительно крупных зерен, не может служить физически обоснованным критерием виброседиментации фракций крупностью $\leq 0,1$ см, поскольку они, как и частицы цемента, при взаимодействии с водой образуют структурированные системы [5]. Поэтому при рассмотрении механизма действия вибрации на бетонную смесь необходимо различать два связанных между собой, но физически (качественно), различных явления: псевдо-разжижение цементного геля, определяющееся резонансным совпадением частот собственных колебаний цементных частиц с частотами вынужденных колебаний и погружение зерен заполнителя в цементный гель. Следовательно, в общем случае совместить оба критерия (2.54) и (2.76) в один не представляется возможным, так как для плотной упаковки зерен песка и щебня достаточно лишь энергичного встряхивания при амплитуде, способной вызвать их перемещение, а в целях кратковременного разжижения цементного геля, достижения равномерного обводнения частиц цемента и как следствие этого — более полной активации сил их взаимодействия — необходима соответствующая высокая частота возбудителя вынужденных колебаний.

Глава 3

ДИНАМИКА ПРОЦЕССА УПЛОТНЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

3.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОСТИ И ПЛОТНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Ранее было показано, что цементный гель представляет собой связанную систему, состоящую из обводненных частиц и флокул, между которыми могут находиться как газовая, так и жидкая фаза. Суммарный объем адсорбированной и межзерновой жидкости или воздуха определяет объем пор цементного геля, изменяющийся в относительно широких пределах в зависимости от значений X и приложенного к цементному гелю внешнего нормального давления, способствующего сближению зерен твердой фазы.

Характеристикой плотности цементного геля может служить его пористость; ее легко использовать при определении различных технологических и физико-механических свойств не только цементного геля, но и его производной — цементного камня, а также бетона.

Выделим некоторый объем цементного геля V_{Γ} и обозначим объем межзернового пространства в нем через V_{Π} , а объем твердой фазы через V_{Δ} . Тогда очевидно, что

$$V_{\Gamma} = V_{\Delta} + V_{\Pi}, \quad (3.1)$$

отношение

$$m_{\Pi} = V_{\Pi}/V_{\Gamma}$$

выражает собой объем пор в единице объема цементного геля, т. е. его пористость, а отношение

$$m_{\Delta} = V_{\Delta}/V_{\Gamma}.$$

характеризует собой объемное содержание части цемента в единице объема цементного геля (фазовый объем скелета). Этот параметр можно рассматривать как объемный аналог плотности цементного геля, т. е. общую плотность.

Очевидно, что

$$m_{\Delta} + m_{\Pi} = V_{\Delta}/V_{\Gamma} + V_{\Pi}/V_{\Gamma} = 1.$$

В последующем не трудно убедиться, что в технологических расчетах удобнее выражать объем пор через ко-

эффицент пористости ε_{Γ} , равный отношению объема пор к объему, занятому частицами твердой фазы, т. е.

$$\varepsilon_{\Gamma} = V_{\Pi}/V_{\Gamma}, \quad (3.2)$$

в таком случае можно записать, что

$$\frac{V_{\Pi}}{V_{\Pi} + V_{\Gamma}} = \frac{\varepsilon_{\Gamma}}{1 + \varepsilon_{\Gamma}}. \quad (3.3)$$

Отсюда, учитывая зависимость (3.1), имеем:

$$V_{\Pi} = \frac{\varepsilon_{\Gamma}}{1 + \varepsilon_{\Gamma}} V_{\Gamma}; \quad (3.4)$$

$$V_{\Gamma} = V_{\Gamma} - V_{\Pi} = V_{\Gamma} - \frac{\varepsilon_{\Gamma}}{1 + \varepsilon_{\Gamma}} V_{\Gamma} = \frac{1}{1 + \varepsilon_{\Gamma}} V_{\Gamma}.$$

Следовательно:

$$m_{\Gamma} = \frac{V_{\Pi}}{V_{\Gamma}} = \frac{\varepsilon_{\Gamma}}{1 + \varepsilon_{\Gamma}}; \quad (3.5)$$

$$m_{\Pi} = \frac{V_{\Gamma}}{V_{\Gamma}} = \frac{1}{1 + \varepsilon_{\Gamma}}. \quad (3.6)$$

Величины ε_{Γ} и m_{Γ} могут быть вычислены по технологическим параметрам цементного геля из следующих соотношений:

объем пор равен

$$V_{\Pi} = \frac{V_{ад}}{\rho_{ж}} + V_{я}; \quad (3.7)$$

объем твердой фазы

$$V_{\Gamma} = C/\rho_{и}. \quad (3.8)$$

Подставив (3.7) и (3.8) в отношение (3.2), получим

$$\varepsilon_{\Gamma} = \rho_{и} \left(\frac{V_{ад}}{\rho_{ж} C} + \frac{V_{я}}{C} \right). \quad (3.9)$$

Множитель в скобках соответствует второму слагаемому в уравнении контракционного объема цементного геля (1.14), в связи с чем можно написать

$$\varepsilon_{\Gamma} = \rho_{и} K_{н.г} (X - 0,292). \quad (3.10)$$

Имея в виду, что $(X - 0,292) = X/\rho_{ж}$ и $XK_{н.г} = (B/C)_{\Gamma}$, на основании (3.10) получим

$$\varepsilon_{\Gamma} = \frac{1}{\rho_{ж}} \rho_{и} (B/C). \quad (3.11)$$

Значения ε_r , вычисленные по формуле (3.11) для наиболее часто используемых цементов, приведены в табл. 3.1.

Судя по данным табл. 3.1, значения коэффициентов пористости в интервале X от 1 до 1,65 зависят в значительной мере от водопотребности цемента: при одном и том же X величина ε_r тем бóльше, чем выше $K_{н.г.}$, косвенно отражающая водопотребность цемента. Зная величины ε_r , легко вычислить по формуле (3.5) значения пористости цементного геля.

Перепишем (3.11) относительно $(B/\zeta)_r$:

$$(B/\zeta)_r = \frac{\rho_{ж} \varepsilon_r}{\rho_{и}}. \quad (3.12)$$

Любопытно отметить, что аналогичное выражение используют в механике грунтов при определении массовой влажности (MB), под которой подразумевается отношение массы воды q_B к массе твердых частиц q_T в некотором объеме грунта.

В случае полного водонасыщения грунта объем воды V в единице геометрического объема грунта $V_{гр}$ равен объему пор $V_{п.г.}$, т. е. $V_B = V_{п.г.}$. Обозначив через ρ_T среднюю удельную массу всех зерен в некотором объеме грунта, достаточно большом по сравнению с размерами отдельных его зерен, а через ρ_B — удельную массу воды в порах грунта, можно написать:

$$MB = \frac{q_B}{q_T} = \frac{V_B \rho_B}{V_T \rho_T} = \frac{V_B}{V_{п.г.}} \frac{V_{п.г.}}{V_T} \frac{\rho_B}{\rho_T} = S_T \varepsilon_T \frac{\rho_B}{\rho_T},$$

где величина $S_I = \frac{V_B}{V_{п.г.}}$ называется степенью водонасыщения. Для полностью водонасыщенных грунтов $S_T = 1$, а поэтому массовая влажность такого грунта равна

$$MB = (\varepsilon_T \rho_B) / \rho_T. \quad (3.13)$$

Сравнивая (3.12) и (3.13), замечаем, что эти зависимости отличаются лишь тем, что в (3.13) величина ρ_B не учитывает влияние плотности связанной воды, так как на зернах песка она мало отличается от 1. Отсюда можно сделать вывод, что $(B/\zeta)_r$ выражает собой массовую влажность цементного геля и косвенно характеризует его пористость,

ТАБЛИЦА 3.1. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПОРИСТОСТИ ϵ_{Γ} ОТ (B/Π) И ВИДА ЦЕМЕНТА

$K_{\text{нГ}}$	$\rho_{\text{ц}}$	$\rho_{\text{и}}$	Значения ϵ_{Γ} при X , равном									
			1	1,1	1,2	1,3	1,35	1,4	1,45	1,5	1,6	1,65
0,24	3,2	2,72	0,47	0,535	0,6	0,66	0,7	0,734	0,765	0,8	0,864	0,896
0,25	3,15	2,69	0,475	0,542	0,61	0,683	0,71	0,745	0,777	0,808	0,876	0,915
0,26	3,12	2,65	0,486	0,557	0,625	0,695	0,728	0,763	0,794	0,831	0,895	0,934
0,27	3,1	2,62	0,504	0,57	0,645	0,72	0,75	0,785	0,82	0,855	0,9	0,97
0,28	3,05	2,59	0,514	0,585	0,66	0,732	0,767	0,805	0,84	0,875	0,945	0,985
0,29	2,98	2,54	0,52	0,593	0,665	0,74	0,775	0,815	0,85	0,886	0,96	0,995
0,30	2,95	2,48	0,524	0,602	0,677	0,75	0,785	0,823	0,86	0,892	0,97	1,02

На этом основании объемную массу цементного геля можно определить через коэффициент пористости ϵ_r , для чего преобразуем формулу (1.25):

$$\gamma_r = \frac{\rho_{и} (1 + X K_{н.г})}{1 + \frac{\rho_{и}}{\rho_{ж}} X K_{н.г}} .$$

Согласно (3.11), второе слагаемое в знаменателе дроби равно ϵ_r . Тогда получаем

$$\gamma_r = \frac{\rho_{и} (1 + X K_{н.г})}{1 + \epsilon_r} ; \quad (3.14)$$

при $X=0$ определим объемную массу цемента или массу цемента в 1 м^3 цементного геля:

$$\gamma_{ц.г} = \rho_{и} / (1 + \epsilon_r). \quad (3.15)$$

Если известна масса цемента $\mathcal{U}$, можно вычислить его объем в цементном геле:

$$V_{ц.г} = \mathcal{U} / \gamma_{ц.г}. \quad (3.16)$$

Подсчеты по формулам (3.15) и (3.16) полностью совпадают с результатами, получаемыми по уравнению для определения контракционного объема цементного геля (1.18).

Формулу (3.11) можно получить и другим путем, выразив степень водонасыщенности цементного геля отношением, используемым для грунтов, а именно:

$$S_r = V_v / V_{п.г}.$$

Предположив, что $V_v = B / \mathcal{U} \frac{\gamma_{ц.г}}{\rho_{ж}}$; $V_{п.г} = \frac{\epsilon_r}{1 + \epsilon_r}$ и подставив эти значения в S_r , получим

$$S_r = B / \mathcal{U} \frac{\gamma_{ц.г}}{\rho_{ж}} \frac{1 + \epsilon_r}{\epsilon_r} .$$

Согласно (3.15), $\rho_{и} = \gamma_{ц.г} (1 + \epsilon_r)$, в связи с чем можно написать

$$S_r = B / \mathcal{U} \frac{\rho_{и}}{\rho_{ж} \epsilon_r} .$$

Если все пространство между частицами цемента заполнено водой — $S_r = 1$, то в этом случае

$$\frac{B}{\mathcal{U}} \frac{\rho_{и}}{\rho_{ж} \epsilon_r} = 1 ,$$

отсюда

$$\varepsilon_r = \frac{1}{\rho_{ж}} \rho_{и} \frac{B}{C}.$$

Из приведенного следует, что в структурном отношении цементный гель имеет много общего с водонасыщенными высокодисперсными грунтами, например такими, как глина, суглинки и др.

3.2. СЖИМАЕМОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Весьма важным свойством цементного геля, отличающим его от обычных жидкостей, является сжимаемость под влиянием собственной массы и нормального давления. Предположим, что в цилиндр с жесткими стенками уложен предварительно уплотненный слой цементного геля и он подвергается сжатию нормальным давлением, приложенным к поршню, плотно притертому к стенкам цилиндра. Если жидкость, содержащаяся в цементном геле, не имеет выхода из герметически замкнутой системы (рис. 3.1), то деформация его не произойдет и поршень останется в прежнем положении. Сжатие слоя цементного геля означало бы, что объем пор, наполненный жидкостью, уменьшился и она сжалась. Однако жидкость (вода) является телом практически несжимаемым, а поэтому следует признать несжимаемым и цементный гель.

Поскольку в рассмотренном случае объем пор, заполненный жидкостью, не изменился, а частицы твердой фазы не деформировались, то очевидно, что они не восприняли приложенное давление P , как это должно было произойти при сжатии сухого цементного порошка. Следовательно, остается предположить, что все нормальное давление P было воспринято жидкостью, заключенной в порах цементного геля (система нейтральных давлений). В соответствии с этим гидростатическое давление должно возрасти на величину P , а напор жидкости внутри цилиндра должен повыситься на величину $h = P/\rho_{ж}$, что эквивалентно перемещению уровня воды до горизонта $b-b$, расположенного выше начального $a-a$ на величину h .

Из приведенного следует, что цементный гель, находящийся под давлением P , превышающим сопротивление его структуры сжатию P_0 , будет деформироваться

при условии, если произойдет отжатие воздуха и жидкости из пор цементного геля. В этом случае после приложения давления вся нагрузка передается на жидкость; под влиянием разности напоров она начнет отжиматься из цементного геля наружу, а сечение и объем пор будут уменьшаться. По мере сжатия цементного геля сближение частиц цемента (внутреннее сопротивление его структуры) будут возрастать и оказывать реактивное давление на поршень, а вместе с этим передаваемое на жидкость давление будет спадать. Таким образом, возникает динамический фильтрационный процесс, характеризующийся тем, что внешнее давление, вначале передаваемое на жидкость, постепенно начинает восприниматься сольватированными частицами цемента.

Нормальное давление, передаваемое на жидкость, способствует сближению частиц до тех пор, пока внешнее давление не станет восприниматься пленочной жидкостью. С этого момента цементный гель может сжиматься только в результате деформации сольватных оболочек, составляющих одно целое с частицами твердой фазы, т. е. в этом случае будет действовать система эффективных давлений.

При анализе физической природы взаимодействия между твердыми частицами и жидкостью в работе [3] показано, что давление в ней определяется двумя независимыми слагаемыми:

1. Поверхностным давлением, обусловленным внутренними электромолекулярными силами взаимодействия между полярными молекулами жидкости и поверхностью твердой частицы. Поверхностное давление всегда положительно.

2. Гидростатическим давлением, вызванным внешним воздействием. Это давление подчиняется известным законам гидростатики.

Если жидкость заключена между твердыми частицами, тогда возникающее под влиянием внешней силы гидростатическое давление будет накладываться на поверхностное давление и оказывать расклинивающее дей-

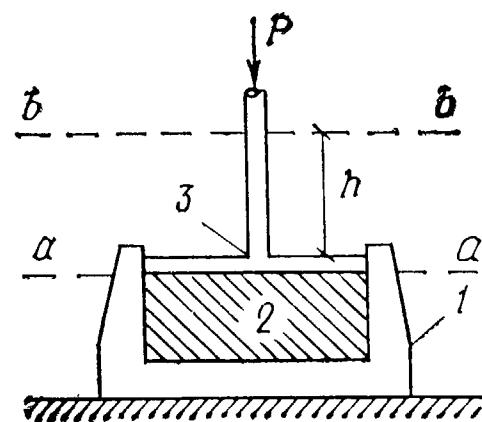


Рис. 3.1. Схема передачи давления на цементный гель

1 — жесткие стенки; 2 — цементный гель; 3 — поршень

ствие, препятствующее сближению твердых частиц и выжиманию жидкости из промежутков между ними. Следовательно, можно полагать, что при сжатии цементного геля внешней нормальной нагрузкой «расклинивающий эффект» должен вызвать пептизацию флокул и отчасти ускорить поверхностную диссоциацию минералов цемента на ионы. Следует заметить, что принцип несжимаемости цементного геля, помещенного в герметически замкнутое пространство, соблюдается в том случае, если на поверхности частиц твердой фазы не содержится защемленный воздух.

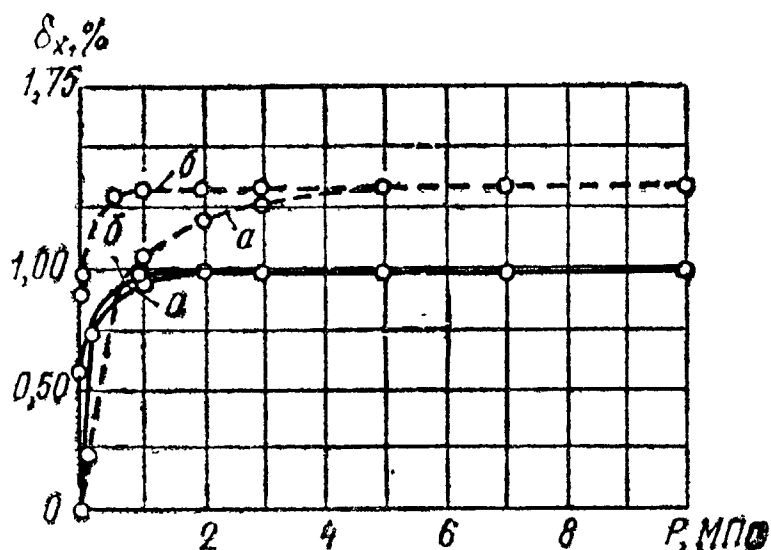


Рис. 3.2. Влияние защемленного воздуха на объемные деформации цементного геля

Штрихами показана деформация цементного геля уплотненного вибрацией, при $I=194 \text{ см}^2/\text{с}^3$; сплошной линией — при $I=400 \text{ см}^2/\text{с}^3$; а — при подъеме давления; б — при снятии давления

Влияние защемленного воздуха на сжимаемость цементного геля исследовали на компрессионном приборе, который позволял измерять величину сжатия цементного геля без вытеснения из него воды с точностью до 0,0185% при нормальном давлении до 10 МПа [9].

Результаты экспериментов приведены на рис. 3.2 в: кривые, показанные штрихом — при частоте 50 Гц и амплитуде 0,00067 м; кривые, показанные сплошной линией — при частоте 100 Гц и амплитуде 0,0002 м. После виброобработки цементного геля до прекращения выделения воздушных пузырьков в нем остается определенное количество воздуха, адсорбированного на поверхности цемента. Активизация коагуляционного уплотнения цементного геля при высокочастотной обработке способствует большему вытеснению воздуха вследствие более полного обводнения поверхности твердой фазы в процессе дезагрегации флокул, чем при вибрировании с частотой 50 Гц.

Под влиянием нормального давления некоторое количество воздуха растворяется в воде, а часть остается адсорбированной на поверхности твердой фазы. После снятия давления деформация цементного геля частично восстанавливается вследствие упругого последействия

адсорбированного воздуха. Независимо от водоцементного отношения остаточная объемная деформация составляет примерно 64,5% полной деформации сжатия цементного геля. Максимальные деформации его проявляются при давлении 1,5—3 МПа, и при повторных испытаниях на сжатие они получаются почти упругими.

Из приведенного следует, что в общем случае компрессия цементного геля обуславливается не только одним отжатием жидкости из его пор, но и упругой деформацией воздуха, адсорбированного на частицах твердой фазы. Лишь при приложении внешнего нормального давления после высокочастотной обработки с частотой не менее 100 Гц заземленный воздух практически не оказывает влияния на компрессию цементного геля и это явление сопровождается только отжатием жидкой фазы. Это обстоятельство имеет особо важное значение при уплотнении цементного геля с малым водосодержанием, соответствующим $X \leq 1$, так как упругое последствие сжатого воздуха несколько разуплотняет структуру цементного геля после снятия нормального давления.

Динамика сжатия цементного геля под действием внешнего давления может быть пояснена при помощи несколько видоизмененной механической модели Бюргерса (рис. 3.3). Предположим, что в замкнутое пространство с жесткими стенками помещен некоторый объем V_0 цементного геля, механические свойства которого имитируют две параллельно подключенные системы, состоящие из цилиндров с поршнями и пружин неодинаковой жесткости. Объем жидкости в цилиндре 1 относится к ее объему, заключенному между сольватированными частицами цемента, а жидкость, залитая до некоторой высоты цилиндра 2, соответствует количеству связанной воды в цементном геле. В этом цилиндре поршень покоится не на поверхности жидкости, как в цилиндре 1, а упирается в верхний конец пружины (рис. 3.3, а). Закрепленные с цилиндрами 1 и 2 пружины, характеризующиеся жесткостями K_1 и K_2 при $K_1 \gg K_2$, символизируют силу сопротивления структуры цементного геля, возникающего при сближении частиц твердой фазы. Этот процесс сопровождается уменьшением сечений пор, из которых под влиянием нормального давления отжимается жидкость; она отводится по капиллярным трубкам, присоединенным на разных уровнях к цилиндрам 1 и 2.

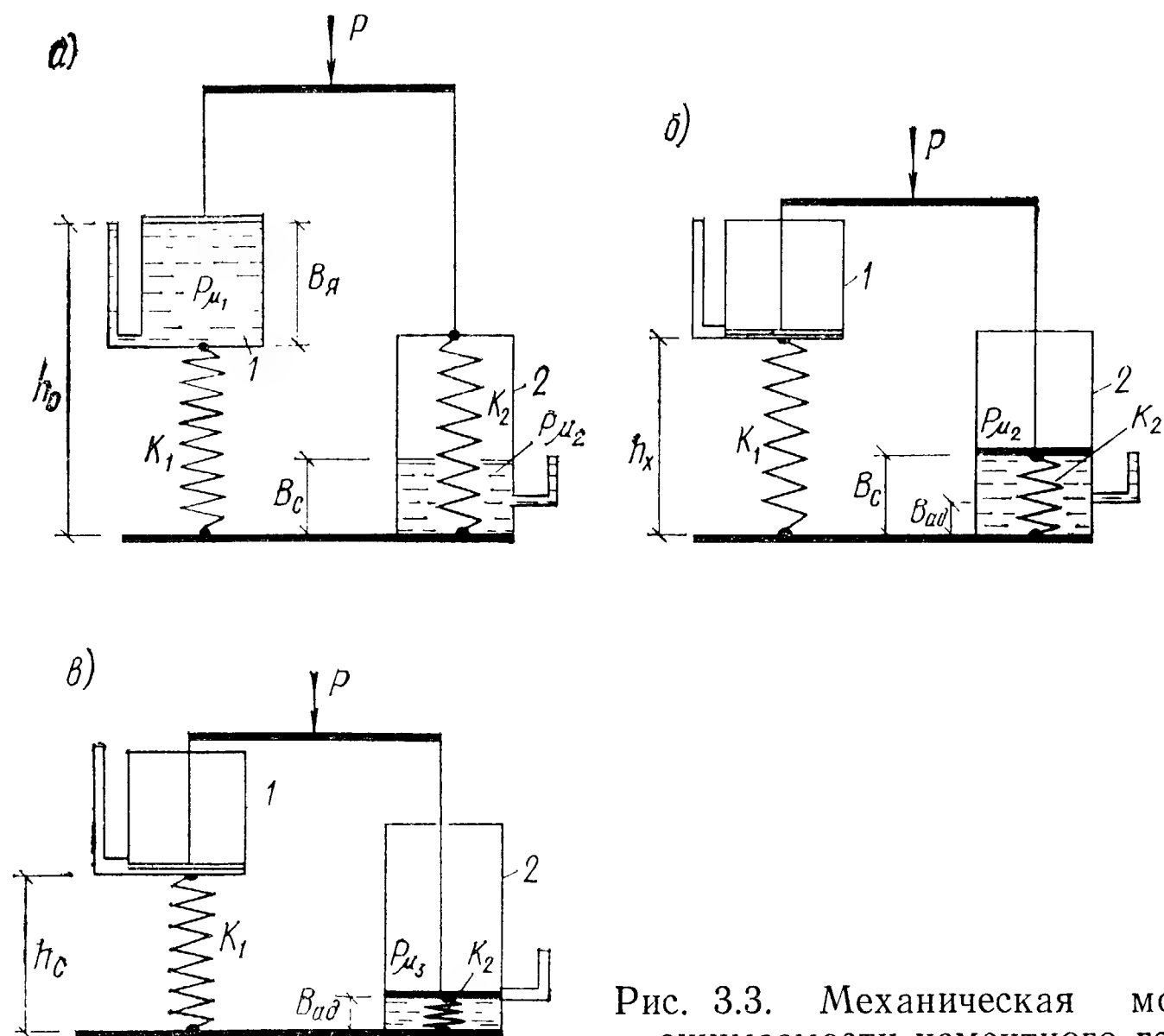


Рис. 3.3. Механическая модель сжимаемости цементного геля

Если к такой модели приложить нормальное давление P , то оно передастся сразу же на жидкость в цилиндре 1. При P , превосходящем суммарное внутреннее сопротивление $(P_{\mu_1} + K_1 + K_2)$, из цилиндра 1 начнет отжиматься жидкая фаза, при этом пружина K_1 не будет деформироваться (рис. 3.3, а). По мере увеличения внешнего давления количество вытесненной жидкости из цилиндра 2 будет возрастать до тех пор, пока он не опорожнится. С этого момента внешнее давление начнут воспринимать пружина K_1 и система $(P_{\mu_2} + K_2)$ (рис. 3.3, б). Очевидно, что при данной ситуации сопротивление модели сжатию сильно возрастет и давление P , при котором может происходить отток жидкости из цилиндра 2, должно быть больше внутреннего сопротивления $(K_1 + P_{\mu_2} + K_2)$. По мере увеличения внешнего давления сопротивление системы $(K_1 + P_{\mu_2} + K_2)$ будет возрастать, а процесс отжатия жидкой фазы затрудняться. При достижении поршнем в цилиндре 2 предельного положения (рис. 3.3, в) дальнейший отток жидкости прекратится, так как она не сможет в этом случае поступать в отво-

дящую капиллярную трубку. На стадиях процесса компрессии (рис. 3.3, б и в) значительной внешней нагрузке будут соответствовать малые деформации модели.

Таким образом, при сжатии вначале пружины K_2 , а затем K_1 из обоих цилиндров жидкость будет выдавливаться через трубки, а пружины будут воздействовать на поршни. Если разгрузить поршни, сняв с них внешнее давление, приложенное к модели, то они будут стремиться расправиться и втянуть в цилиндры жидкую фазу из отводящих трубок. Однако этого не допустит вогнутый мениск на концах трубок (образующийся под влиянием упругого последействия пружин), который будет удерживать пружины в прежнем напряженном положении с реакцией на поршни, равной силе сжатия. Вода придет в состояние натяжения, т. е. будет испытывать отрицательное давление ($-P$), которое удержит поршень от движения вверх.

Механизм, фиксирующий пружины в сжато-деформированном состоянии после разгрузки модели, выражает действие сил притяжения между частицами твердой фазы цементного геля при их сближении под влиянием нормального давления.

Изучение приведенной модели показывает, что по мере увеличения внешнего нормального давления кинетика деформации цементного геля при $X > 1$ описывается компрессионной кривой, состоящей из двух сопряженных ветвей: начальной — крутой, до 2 МПа, соответствующей процессу сближения сольватированных частиц при отжатии поровой и диффузной жидкости, и пологой (асимптотического вида), характеризующей уплотнение системы вследствие дальнейшей деформации (расплющивания) под давлением сольватных оболочек, частичного отжатия диффузной жидкости из цементного геля.

Полости, возникающие между сольватированными частицами, составляют сложную систему каналов с весьма малыми поперечными сечениями, создающими значительное сопротивление при течении жидкости. Истинная жидкость, какой является вода, проникает через мельчайшие отверстия под влиянием силы тяжести. Следовательно, если в структурных ячейках содержалась чистая вода, то при сравнительно небольшом давлении она стала бы отжиматься из цементного геля сравнительно легко. Причем по мере уменьшения сечений структурных каналов отжатие воды продолжалось бы

до непосредственного соприкосновения сольватированных частиц. В действительности же, как это показывают результаты опытов, если внешнее давление не повышать, отжатие жидкости сразу же прекращается, так как устанавливается равновесие между внешним давлением и суммой сил внутреннего сопротивления, препятствующих вытеснению жидкости из поровых каналов цементного геля.

Все это свидетельствует о том, что жидкой фазой в цементном геле является не вода, а ионный раствор, образующийся при диссоциации цементных частиц. Действие ионов на молекулы воды сопровождается перераспределением зарядов в них вследствие смещения электронов в зависимости от их плотности, что обуславливает увеличение эффективного положительного заряда на протоне молекулы воды, т. е. ведет к усилению водородной связи между ними. Таким образом, вода в растворе может рассматриваться как неоднородная среда, состояние и молекулярная структура которой определяются находящимися в растворе ионами. Если ионный раствор заключен в мельчайших капиллярных каналах, то вязкость его значительно возрастает под действием силовых полей твердой фазы, приближаясь к прочносвязанной воде (жидкости). Следовательно, к отжимаемой под давлением из цементного геля жидкости законы гидродинамики могут быть применимы лишь условно.

Как уже было показано ранее, течение структурированной системы происходит при напряжениях сдвига τ больше τ_0 . Однако этого условия в данном случае недостаточно, так как из-за неправильной геометрической формы проводящих жидкость каналов, сечения которых уменьшаются с увеличением давления P , возникают дополнительные сопротивления течению жидкости.

Если обозначить через P_0 величину внутреннего сопротивления (расклинивающего давления); l — длину проводящего канала; K_c — дополнительные потери напора при движении жидкости (ионного раствора) и принять, что площадь живого сечения канала равна $ad_x^{2/n}$ и периметр его — $bd_x^{1/n}$, тогда, согласно обозначениям, условие равновесия действующих сил при отжатии жидкости из цементного геля может быть записано в следующем виде [4]:

$$a(P + P_0) d_x^{2/n} - b K_c l d_x^{1/n} \tau_0 = 0. \quad (3.17)$$

Решая (3.17) относительно $(P + P_0)$ — гидростатического давления, возникающего в цементном геле под влиянием нормального внешнего давления P , получим

$$P + P_0 = A \frac{\tau_0}{d_x^{1/n}}, \quad (3.18)$$

где $A = \frac{bK_{cl}}{a}$; d_x — диаметр канала; a и b — коэффициенты.

При отсутствии внешнего давления $P = 0$, $d_x = d_0$, тогда

$$P_0 = A \frac{\tau_0}{d_0^{1/n}}, \quad (3.19)$$

где d_0 — условный диаметр канала до приложения внешнего давления.

Разделив выражение (3.19) на (3.18), определим

$$d_x/d_0 = [P_0/(P + P_0)]^n. \quad (3.20)$$

При сжатии цементного геля пористость его уменьшается и тем значительнее, чем больше нормальное давление. При этом каждой величине P соответствует определенная конечная пористость цементного геля. Если обозначить предельную величину коэффициента пористости через C , то изменение коэффициента пористости ϵ_r в зависимости от нормального давления может быть представлено в виде

$$\epsilon_r = C + \eta_0 d_x^2, \quad (3.21)$$

откуда

$$d_x = \sqrt{\frac{\epsilon_r - C}{\eta_0}}. \quad (3.22)$$

До приложения нормального давления $\epsilon_r = \epsilon_{r0}$ и $d_x = d_0$, где $(\epsilon_{r0}$ и d_0 — начальный коэффициент пористости и диаметр канала соответственно имеем

$$d_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_{r0} - C}{\eta_0}}. \quad (3.23)$$

Подставив в уравнение (3.20) соответствующие значения для d_0 и d_x , получим

$$\sqrt{\frac{\epsilon_r - C}{\epsilon_{r0} - C}} = \left[\frac{P_0}{P + P_0} \right]^n,$$

или

$$\frac{\varepsilon_r - C}{\varepsilon_{r0} - C} = \left[\frac{P}{P + P_0} \right]^{2n}.$$

Решая это равенство относительно ε_r , находим

$$\varepsilon_r = C + (\varepsilon_{r0} - C) \left[\frac{P_0}{P + P_0} \right]^{2n}. \quad (3.24)$$

Приняв, согласно [81], что $n=0,09$, формулу (3.24) перепишем в следующем виде:

$$\varepsilon_r = C + (\varepsilon_{r0} - C) \left[\frac{P_0}{P + P_0} \right]^{0,18}. \quad (3.25)$$

Если $P \rightarrow \infty$, тогда $\varepsilon_r \rightarrow C$, а при $P=0$, $\varepsilon_r = \varepsilon_{r0}$, т. е. в предельных случаях выражение (3.25) отвечает физическому смыслу, предпосланному его выводу.

Из рис. 3.4 видно, что внутреннее сопротивление P_0 структуры цементного геля сжатию зависит от значений X . Максимальная величина P_0 соответствует $X=0,876$ и с увеличением водосодержания в цементном геле P_0 уменьшается, достигая минимума при $X=1,65$. При $X=1$, когда между сольватированными частицами заключена жидкость, P_0 примерно в 3,6 раза меньше, чем при $X=0,876$. Это объясняется действием гидростатического давления, возникающего в «свободной» жидкости под влиянием внешнего нормального давления и оказывающего расклинивающее действие на структуру цементного геля, т. е. снижающего его сопротивление сжатию.

В общем случае после предварительного вибрационного уплотнения сжимаемость системы цемент+вода в диапазоне X от 0 до 1,65 зависит от того, адсорбированы ли на поверхности частиц цемента воздух (газ) или вода (рис. 3.5). Наибольшая сжимаемость характерна для «сухого» цементного порошка. По мере добавления воды возрастает контракционное уплотнение системы и уменьшается сжимаемость под действием внешнего давления. При $X=0,876$ достигается максимальное сближение цементных частиц и соответственно снижается сжимаемость цементного геля под давлением. С увеличением содержания воды цементный гель как бы разрыхляется и сжимаемость его под давлением возрастает.

Под действием нормального давления воздух, находящийся в порах, вначале сравнительно легко удаляется, однако с уменьшением сечений пор происходит его

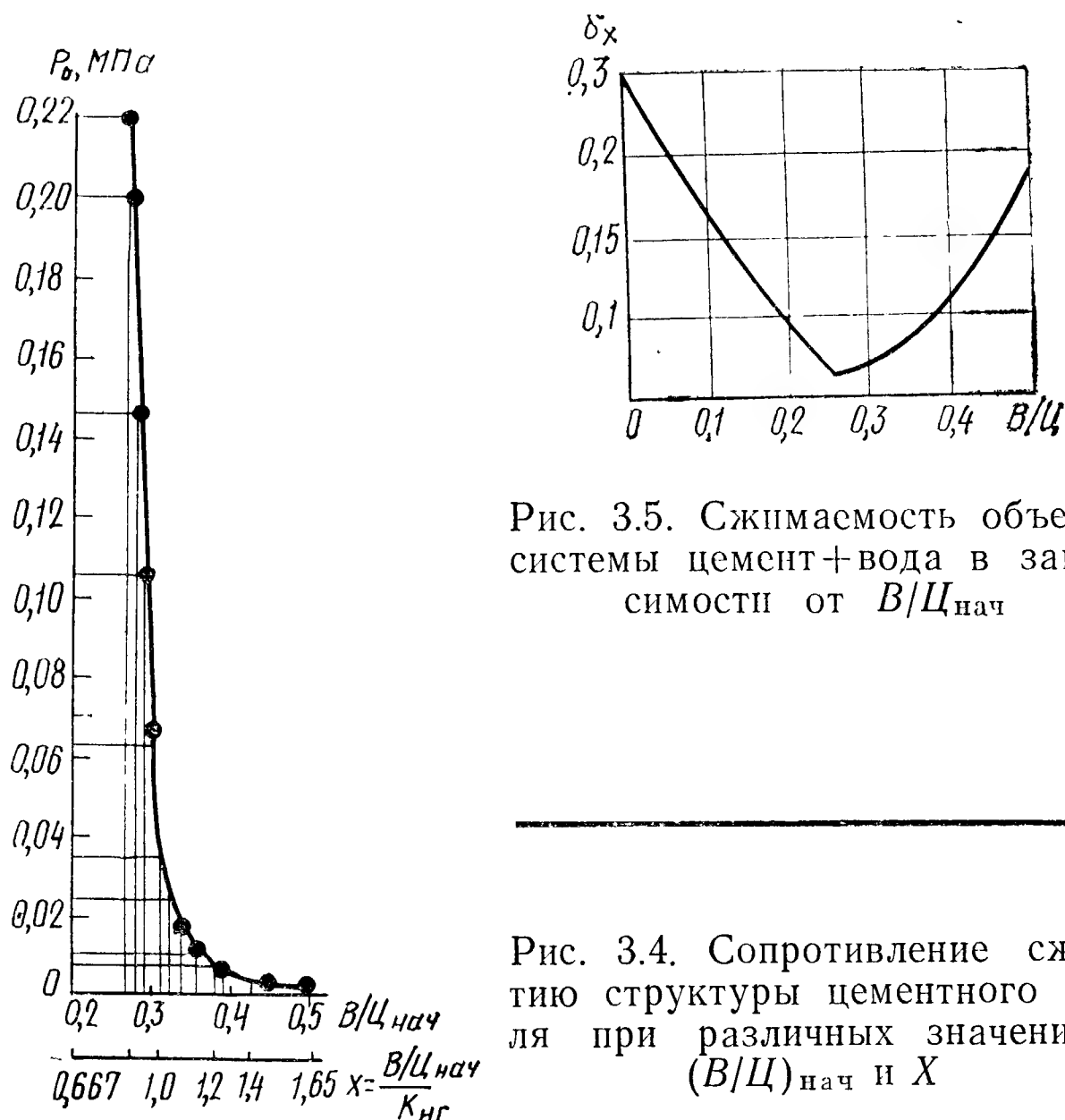


Рис. 3.5. Сжимаемость объема системы цемент+вода в зависимости от $B/C_{нач}$

Рис. 3.4. Сопротивление сжатию структуры цементного геля при различных значениях $(B/C)_{нач}$ и X

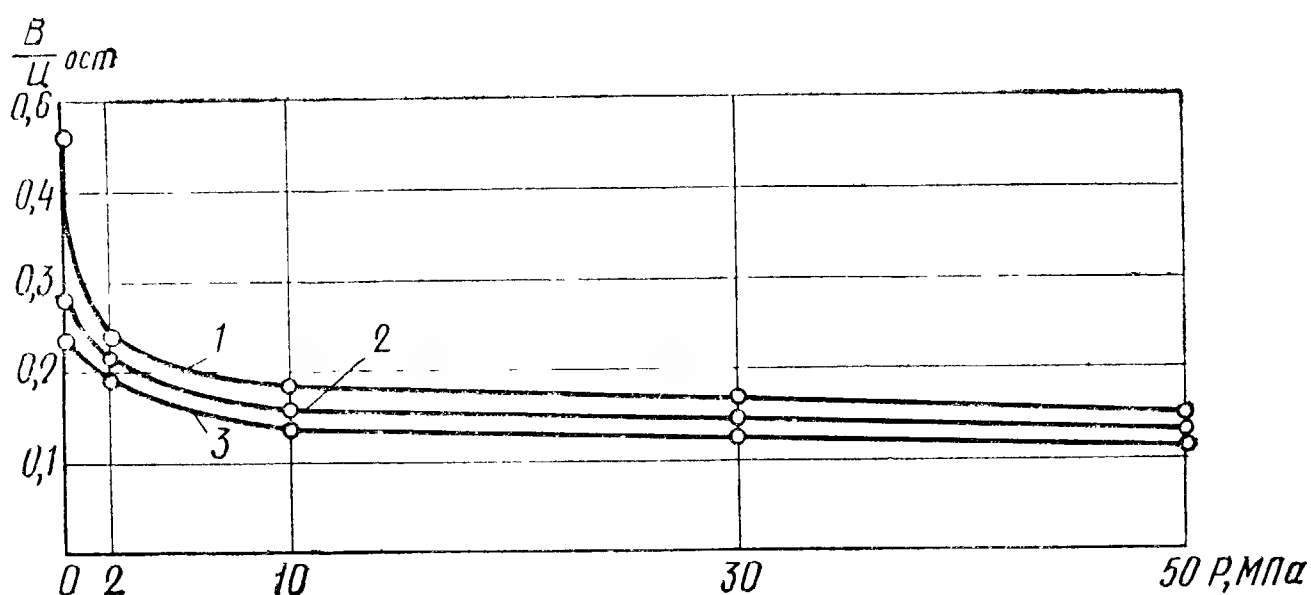


Рис. 3.6. Влияние прессующего давления на $(B/C)_{ост}$ цементного геля

Кривые 1, 2 и 3 соответствуют $(B/C)_{нач}$, равному $1,65K_{н.г}$; $1 K_{н.г}$ и $0,876K_{н.г}$

«защемление». С этого момента сближение частиц цемента под действием нормального давления может происходить лишь в результате сжатия «защемленного» воздуха. При адсорбции жидкой фазы на частицах цемента воздух постепенно вытесняется из межзерновых пространств и с поверхности частиц, возрастает связ-

ность цементного геля, сопровождающаяся спонтанной контракцией его объема и тем самым уменьшается сжимаемость системы под действием внешнего давления.

Для того чтобы определить значение C в формуле (3.25), рассмотрим экспериментальные зависимости $(B/C)_{\text{ост}}$ от $(B/C)_{\text{нач}}$ и величины прессующего давления, выражающиеся семейством параллельных кривых. Из рис. 3.6 следует, что при одинаковых прессующих давлениях P значения $(B/C)_{\text{ост}}$ тем больше, чем больше вначале содержалось воды в цементном геле. Например, при $(B/C)_{\text{нач}} = 0,462$, $X = 1,65$ под давлением $P = 2$ МПа в цементном геле устанавливается $(B/C)_{\text{ост}} = 0,24$, т. е. такая же структурная плотность цементного геля, как и при $X = 0,876$ (кривая 1). Между тем при $(B/C)_{\text{нач}} = 0,28$ такое же $(B/C)_{\text{ост}}$ достигается под давлением $P \approx 0,25$ МПа, что близко к значению $P_0 = 0,22$ МПа (кривая 2).

С увеличением прессующего давления происходит дальнейшее отжатие жидкости, однако этот процесс протекает более замедленно. Компрессия цементного геля не может продолжаться бесконечно; она должна будет прекратиться в тот момент, когда на поверхности частиц останутся лишь адсорбционные слои жидкости, настолько прочно связанные с твердой фазой, что сжать их при сколь угодно большом прессующем давлении окажется невозможным.

Обобщая приведенное, отметим, что между $(B/C)_{\text{ост}}$ и прессующим давлением P существует такая же функциональная зависимость, как между усилием и деформацией в реальных твердых телах (материалах). Разница заключается в том, что цементный гель сжимается (деформируется) медленно и постепенно, тогда как усилие, приложенное к твердому телу, почти мгновенно вызывает соответствующую деформацию.

Механизм отжатия адсорбционно связанной жидкости с поверхности частиц цемента представляет значительный интерес и на нем следует остановиться подробнее. На рис. 3.7 приведена схема для пояснения этого явления. Частицы цемента (показаны черным) изображены здесь с примыкающими к ним пленками жидкости, заштрихованными наклонными линиями, а «свободная» жидкость — параллельными пунктирными штрихами.

Допустим, что нормальное давление P приложено к двум взаимосоприкасающимся своими пленками частицам

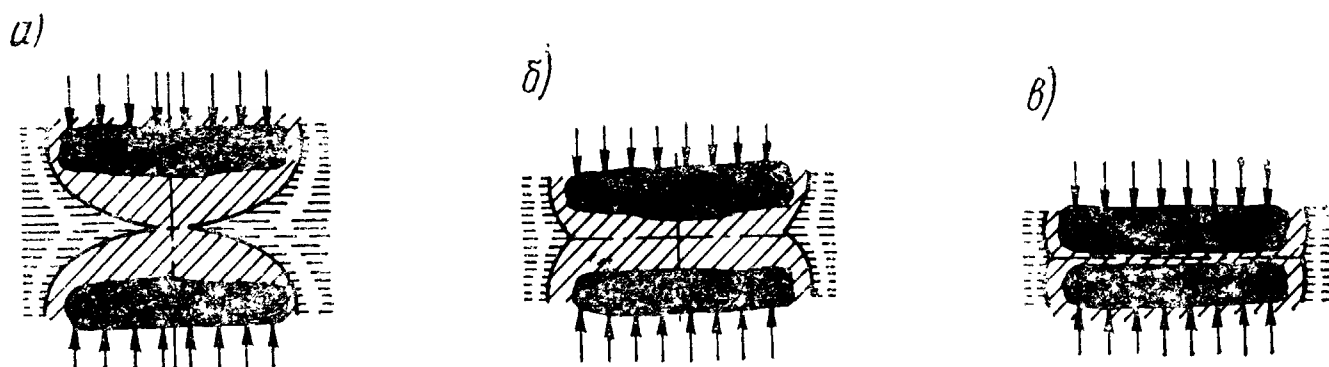


Рис. 3.7. Модельное изображение процесса отжатия из цементного геля адсорбционно-связанной жидкости

(рис. 3.7, а). В этом случае пленки будут испытывать действие двух противоположно направленных силовых полей: поверхностно-активных сил, создающих по толщине пленки определенную систему ориентации диполей молекул воды и сжимающего усилия от внешнего давления, способствующего их дезориентации и сближению цементных частиц. Частицы могут сблизиться в том случае, если в местах контакта пленки сплюснутся (рис. 3.7, б), что возможно при отжатии их поверхностных слоев, поскольку прессование цементного геля осуществляется без его поперечных деформаций (препятствуют жесткие стенки пресс-формы). Выдавливание жидкости при ориентированных диполях воды, т. е. при дипольном угле более 105° , может произойти, когда он вновь будет соответствовать недеформированной структуре молекулы воды. Следовательно, действие поля сил от внешнего давления прежде всего должно способствовать восстановлению структуры молекулы воды — снижению вязкости ее до вязкости обычной воды, так как только при этом условии может отжиматься жидкость из цементного геля.

По мере увеличения внешнего давления напряженность внутреннего поля сил возрастает и молекулы воды с деформированной дипольной структурой [46] могут переходить в обычное их состояние и затем отжиматься из цементного геля. Одновременно с этим при сближении частиц силы взаимодействия между ними возрастают настолько, что они начинают превосходить силы отталкивания. В связи с этим частицы удерживаются на достигнутом расстоянии, а промежутки между ними после снятия внешней нагрузки остаются заполненными жидкостью (рис. 3.7, б, в). Уплотнение цементного геля под давлением сопровождается также частичным вытес-

нением и сжатием (компрессией) газов (воздуха), адсорбированных на поверхностях твердой фазы, поэтому после прессования проявляется упругое последствие, вызывающее некоторое разуплотнение структуры цементного геля.

При сближении частиц под давлением даже после его снятия остаточные слои пленочной жидкости продолжают испытывать значительные сжимающие усилия, обусловленные взаимодействием соседних частиц. В результате наложения противоположно направленных силовых полей снижается плотность и вязкость пленочной жидкости, адсорбированной на поверхности цементных частиц.

Таким образом, можно заключить, что под влиянием внешнего давления высвобождается ранее экранированная сравнительно толстыми пленками воды избыточная поверхностная энергия, которая способствует проявлению более сильного взаимодействия между частицами. Этому предшествует редеформация ориентированных вокруг частиц дипольных структур молекул воды, достигается постепенный, по мере увеличения внешнего давления, переход ее в обычное состояние и создаются условия для отжатия жидкости (ионного раствора) из цементного геля.

Проанализируем теперь, в какой мере уравнение (3.25) отражает описанный выше механизм уплотнения цементного геля при различных внешних нормальных давлениях.

Согласно рис. 3.6, при $(B/C)_{\text{нач}} = 0,462$ ($K_{\text{н.г}} = 0,28$, $\rho_{\text{н}} = 2,59$ г/см³, $P_0 = 0,00075$ МПа и $\varepsilon_{\text{г0}} = 0,98$) и $P = 2$ МПа структурная плотность цементного геля примерно соответствует его аналогу при $X \approx 0,876$, т. е. $\varepsilon_{\text{г}} = 0,423$. На этом основании можно написать следующее уравнение:

$$0,423 = C + (0,98 - C) [0,00075 / (2 + 0,00075)]^{0,18}.$$

Отсюда находим, что $C = 0,245$. При $(B/C)_{\text{ост}} = 0,24$ и $\varepsilon_{\text{г}} = 0,423$ определим по формуле (3.12) плотность жидкости в прессованном цементном геле:

$$\rho_{\text{ж}} = (0,24 \cdot 2,59) / 0,423 = 1,47 \text{ г/см}^3.$$

Аналогичным образом можно вычислить $\varepsilon_{\text{г}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ для остальных величин P (10, 30 и 50 МПа), при которых экспериментально определены значения $(B/C)_{\text{ост}}$:

$$P = 10 \text{ МПа, } \varepsilon_{\text{г}} = 0,245 + 0,735 \cdot 0,177 = 0,375 \text{ и}$$

$$\begin{aligned}\rho_{\text{ж}} &= (0,186 \cdot 2,59)/0,375 = 1,29 \text{ г/см}^3; \\ P &= 30 \text{ МПа}, \quad \varepsilon_{\text{г}} = 0,245 + 0,735 \cdot 0,149 = 0,354 \\ &\text{и } \rho_{\text{ж}} = (0,165 \cdot 2,59)/0,354 = 1,21 \text{ г/см}^3; \\ P &= 50 \text{ МПа}, \quad \varepsilon_{\text{г}} = 0,245 + 0,735 \cdot 0,135 = 0,344 \\ &\text{и } \rho_{\text{ж}} = (0,15 \cdot 2,59)/0,344 = 1,13 \text{ г/см}^3.\end{aligned}$$

Из приведенных примеров следует, что при увеличении прессующего давления процесс отжатия из цементного геля жидкости сопровождается, как об этом было сказано, уменьшением ее плотности. Следовательно, формулы (3.25) и (3.12) в принципе правильно отражают физику фильтрационного процесса жидкости, отжимаемой под давлением из цементного геля и ему подобных дисперсионных систем.

Таким образом, для определения значений $\varepsilon_{\text{г}}$ при прессовании под давлением $P > 0,065$ МПа цементного геля с $(B/C)_{\text{нач}} > K_{\text{н.г}}$ формула (3.25) получит вид:

$$\varepsilon_{\text{г}} = 0,245 + (\varepsilon_{\text{г}0} - 0,245) [P_0/(P + P_0)]^{0,18}. \quad (3.25)$$

По коэффициенту $C = 0,245$ нельзя вычислять значения $\varepsilon_{\text{г}}$ при $(B/C)_{\text{нач}} > K_{\text{н.г}}$ и давлениях $P > 0,065$ МПа, так как в этих случаях кинетика отжатия жидкости обуславливается в основном деформацией структуры ориентированных молекул воды вокруг частиц цемента. Предельный случай, когда ориентированная структура молекул воды практически еще не изменяется под действием давления, соответствует отжатию жидкости из цементного геля при $(B/C)_{\text{нач}} = K_{\text{н.г}}$ и $P = 0,22$ МПа. Учитывая, что при этих параметрах $(B/C)_{\text{ост}} = 0,876 K_{\text{н.г}}$, значение коэффициента C можно вычислить по следующему условию.

Известно, что при $(B/C)_{\text{нач}} = 0,25$; $K_{\text{н.г}} = 0,25$; $P_0 = 0,065$ МПа; $\rho_{\text{н}} = 2,69$ г/см³ и $P = 0,22$ МПа коэффициент пористости $\varepsilon_{\text{г}}$ должен быть равным 0,394. На этом основании можно написать:

$$0,394 = C + (0,475 - C) [0,065/0,22 + 0,065]^{0,18}.$$

Отсюда находим $C = 0,133$. Нетрудно убедиться в том, что и при других аналогичных начальных условиях получим этот же результат.

Таким образом, для $(B/C)_{\text{нач}} \leq K_{\text{н.г}}$ и $P = 0,065$ МПа формула (3.25) будет иметь вид:

$$\varepsilon_{\text{г}} = 0,133 + (\varepsilon_{\text{г}0} - 0,133) [P_0/(P + P_0)]^{0,18}. \quad (3.256)$$

Пример. При $(B/C)_{\text{нач}}=0,3$; $P_0=0,065$ МПа; $\rho_{\text{н}}=2,48$ г/см³ и $\varepsilon_{\text{го}}=0,524$ имеем

$$\varepsilon_{\text{г}} = 0,133 + (0,524 - 0,133) 0,769 = 0,433;$$

по формуле (3.12), $(B/C)_{\text{ост}}=0,263$, получим $\rho_{\text{ж}}=1/1,5 \times (0,263 \cdot 2,48) = 0,433$.

Аналогичным образом можно рассчитать $\varepsilon_{\text{г}}$ и $(B/C)_{\text{ост}}$ для других видов портландцемента, отличающихся значениями $K_{\text{н.г}}$, и подтвердить, что при $P=0,22$ МПа в цементном геле сохраняется оптимальное влагосодержание $K_{\text{оп}}=0,876 K_{\text{н.г}}$. Пользуясь формулами (3.25б), (3.12) и рис. 3.6 нетрудно показать, что при прессовании под давлением $P > 0,22$ МПа отжатие жидкости из цементного геля сопровождается редеформацией структур адсорбированных молекул воды на поверхности цементных частиц (табл. 3.2).

ТАБЛИЦА 3.2 ИЗМЕНЕНИЯ ВЕЛИЧИН $\varepsilon_{\text{г}}$ И $\rho_{\text{ж}}$, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ПО ФОРМУЛАМ (3.25, б) И (3.12) ПРИ $K_{\text{н.г}}=0,28$

P, МПа	$(B/C)_{\text{нач}} 0,462;$ $\varepsilon_{\text{го}}=0,98$			$(B/C)_{\text{нач}} 0,28;$ $\varepsilon_{\text{го}}=0,514$			$B/C_{\text{нач}} 0,246$ $\varepsilon_{\text{го}}=0,423$		
	$\varepsilon_{\text{г}}$	$\rho_{\text{ж}},$ г/см ³	$(B/C)_{\text{ост}}$	$\varepsilon_{\text{г}}$	$\rho_{\text{ж}},$ г/см ³	$(B/C)_{\text{ост}}$	$\varepsilon_{\text{г}}$	$\rho_{\text{ж}},$ г/см ³	$(B/C)_{\text{ост}}$
2	0,423	1,47	0,24	0,339	1,49	0,195	0,328	1,42	0,18
10	0,375	1,29	0,186	0,301	1,38	0,162	0,278	1,305	0,14
30	0,354	1,21	0,165	0,26	1,34	0,135	0,253	1,28	0,125
50	0,344	1,13	0,15	0,248	1,3	0,125	0,242	1,23	0,115

При анализе значений $\rho_{\text{ж}}$ обращает на себя внимание любопытная деталь, что при одинаковых прессующих давлениях остаточные плотности жидкости при $(B/C)_{\text{нач}}=0,462$ меньше, чем при $(B/C)_{\text{нач}}$, равных 0,28 и 0,246. Казалось бы, в первом случае значения $\rho_{\text{ж}}$ должны были быть выше, так как больше жидкости остается в прессованном цементном геле. По всей вероятности, объяснить это можно тем, что при высоком водосодержании и $P > 2$ МПа в процессе отжатия жидкости возникают турбулентные явления, способствующие переводу деформированных структур молекул воды в обычное их состояние. Во всяком случае важно отме-

тить, что формулы (3.25) и (3.12) отражают не только качественно, но и количественно сложные физико-химические явления, связанные с адсорбцией воды на поверхности цементных частиц и редеформацией ее молекулярных структур под влиянием прессующего давления.

При $(B/C)_{нач} > K_{н.г}$ отжимать жидкость из цементного геля под давлением более 0,22 МПа нецелесообразно, и в технологических процессах это

вряд ли осуществимо. Практический смысл имеет пресование бетонной смеси, в которой цементный гель характеризуется $(B/C)_{нач}$, равным $K_{н.г}$ или $K_{оп}$, так как при этих его значениях достигается наиболее высокая прочность и минимальная пористость цементного камня (бетона). Поэтому для описания процесса прессования цементного геля под большими давлениями интерес может представить формула (3.25б).

При вибрировании, вакуумировании, центрифугировании уплотнение цементного геля с $(B/C)_{нач} > K_{н.г}$ обусловливается отжатием из него жидкости под давлением, не превосходящим обычно $P = 0,065$ МПа. Для решения таких технологических задач может быть также использована формула (3.25а). В этом случае уплотнение цементного геля будет происходить в результате отжатия жидкости, защемленной между сольватированными цементными частицами и их «свободного» взаимного сближения, поэтому предельным значением коэффициента C может считаться $\epsilon_{г.н}$, т.е. значение $\epsilon_{г0}$, соответствующее цементному гелю нормальной плотности. На этом основании при $(B/C)_{нач} > K_{н.г}$ и $P \leq 0,065$ МПа формула (3.25) будет иметь вид:

$$\epsilon_r = \epsilon_{г.н} + (\epsilon_{г0} - \epsilon_{г.н}) [P_0 / (P + P_0)]^{0,18}. \quad (3,25в)$$

Рассмотрим в этой связи несколько характерных примеров, относящихся к центробежному уплотнению цементного геля.

Пример 1. При исходных параметрах: $K_{н.г} = 0,3$;

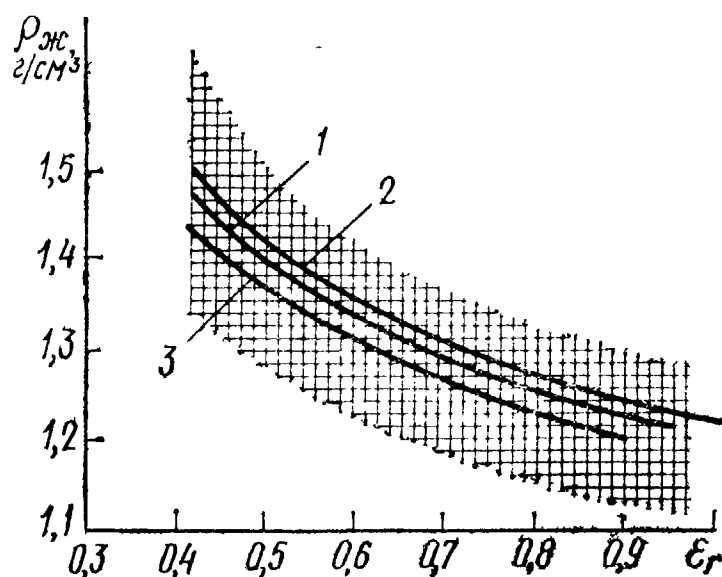


Рис. 3.8. Зависимость $\rho_{ж}$ от коэффициента пористости ϵ_r при различных значениях $K_{н.г}$

1 — 0,3; 2 — 0,27; 3 — 0,24

$(B/C)_{\text{нач}}=0,5$; $\varepsilon_{г0}=1,02$; $\rho_{\text{н}}=2,48$ г/см³; $P_0=0,00075$ МПа и $P=0,045$ МПа установлено, что $(B/C)_{\text{ост}}=0,39$.

По формуле (3.25, в) определим

$$\varepsilon_{г} = 0,524 + (1,02 - 0,524) [0,00075 / (0,045 + 0,00075)]^{0,18} = 0,753;$$

при $\varepsilon_{г}=0,753$ и $\rho_{\text{ж}}=1,28$ г/см³ (см. рис. 3.8).

$$(B/C)_{\text{ост}} = 1,28 \cdot 0,753 / 2,48 = 0,39.$$

Пример 2. При исходных данных, приведенных в примере 1, но для $P=0,054$ МПа; $(B/C)_{\text{ост}}=0,38$, следовательно:

$$\varepsilon_{г} = 0,524 + (1,02 - 0,524) [0,00075 / (0,054 + 0,00075)]^{0,18} = 0,745;$$

при $\varepsilon_{г}=0,745$ и $\rho_{\text{ж}}=1,27$ г/см³ будем иметь

$$(B/C)_{\text{ост}} = 1,27 \cdot 0,745 / 2,48 = 0,38.$$

Пример 3. При исходных параметрах, приведенных в предыдущих примерах, и $P=0,145$ МПа экспериментально установлено, что $(B/C)_{\text{ост}}=0,29$. По формуле (3.25а) получим

$$\varepsilon_{г} = 0,245 + (1,02 - 0,245) [0,00075 / 0,145 + 0,00075]^{0,18} = 0,561;$$

при $\varepsilon_{г}=0,561$ и $\rho_{\text{ж}}=1,33$ г/см³

$$(B/C)_{\text{ост}} = 1,33 \cdot 0,561 / 2,48 = 0,298.$$

Пример 4. При центрифугировании цементного геля со следующими характеристиками: $K_{\text{н.г}}=0,28$; $(B/C)_{\text{нач}}=0,372$ ($X=1,4$); $\varepsilon_{г0}=0,823$ и $P_0=0,0034$ МПа после отжатия жидкости под давлением $P=0,22$ МПа $(B/C)_{\text{ост}}=0,28$.

По формуле (3.25а) определяем

$$\varepsilon_{г} = 0,245 + (0,823 - 0,245) [0,0034 / 0,22 + 0,0034]^{0,18} = 0,517;$$

при $\varepsilon_{г}=0,517$ и $\rho_{\text{ж}}=1,41$ г/см³ имеем

$$(B/C)_{\text{ост}} = 1,41 \cdot 0,517 / 2,59 \approx 0,28.$$

Пример 5. При исходных данных, соответствующих примеру 4, и $P=0,145$ МПа после центробежного уплотнения цементного геля определено, что $(B/C)_{\text{ост}}=0,297$, т. е. $(B/C)_{\text{ост}}=1,05 K_{\text{н.г}}$.

По формуле (3.25а) получим

$$\varepsilon_{г} = 0,245 + (0,823 - 0,245) [0,0034 / 0,145 + 0,0034]^{0,18} = 0,537;$$

при $\varepsilon_{г}=0,537$ и $\rho_{\text{ж}}=1,46$ г/см³ (см. рис. 3.8).

$$B/C)_{\text{ост}} = 1,42 \cdot 0,537 / 2,59 = 0,292, \text{ т. е. } X = 0,292 / 0,28 = 1,046.$$

Приведенные расчеты показывают, что для всех рассмотренных случаев уплотнения цементного геля при нормальном давлении формула (3.25) и ее частные выражения дают вполне приемлемые по точности результаты, а поэтому она может быть широко использована при решении разнообразных технологических задач.

Следует отметить, что закономерность изменения $(B/C)_{\text{ост}}$ в зависимости от начального его значения сохраняется и при давлениях $P \leq 0,065$ МПа, т. е. чем больше воды содержится в цементном геле, тем больше ее остается в нем после прессования. В этой связи следует также обратить внимание на отсутствие прямой пропорциональности между $(B/C)_{\text{нач}}$ и P . Из рассмотренных примеров видно, что одинаковые значения $(B/C)_{\text{ост}}$ могут быть получены при уплотнении цементного геля с различными $(B/C)_{\text{нач}}$ и значительно отличающимися по величине прессующими давлениями. Например, при прессовании цементного геля с $(B/C)_{\text{нач}} = 0,462$ и $0,372$ ($K_{\text{н.г}} = 0,28$), значение $(B/C)_{\text{ост}} = 0,28$ достигается при $P = 0,9$ МПа (см. рис. 3.6) и $P = 0,22$ МПа (пример 4) соответственно. Это обстоятельство еще раз подтверждает сделанный вывод о том, что уплотнение цементного геля под большими давлениями имеет смысл только при $(B/C)_{\text{нач}} = K_{\text{н.г}}$ или $K_{\text{оп}}$. Во всех остальных случаях, когда $(B/C)_{\text{нач}} > K_{\text{н.г}}$, прессующее давление не должно превосходить $0,22$ МПа.

По рассчитанным значениям $\varepsilon_{\text{г}}$ можно строить компрессионные кривые в виде зависимости $\varepsilon_{\text{г}} = f_{\text{к}}(\varepsilon_{\text{г0}}, P)$. Такие кривые, соответствующие данным табл. 3.2, приведены на рис. 3.9.

Сравнивая рис. 3.9 с рис. 3.6, усматриваем, что характер компрессионных кривых идентичен кривым, выражающим изменение $(B/C)_{\text{ост}}$ в зависимости от $(B/C)_{\text{нач}}$ и P . Компрессионные кривые состоят из двух характерных ветвей AB и BC . Наиболее интенсивное изменение величины $\varepsilon_{\text{г}}$ под влиянием давления происходит на участке AB , т. е. до $P = 2$ МПа, в пределах которого фильтрационный процесс характеризуется главным образом отжатием защемленной жидкости и сплющиванием диффузных слоев. Следовательно, точку B , соответствующую $P = 2$ МПа, можно считать критеральной, до которой $(B/C)_{\text{ост}}$ сохраняет еще свой физический смысл технологического параметра, предопределяющего пористость цементного геля при начальной

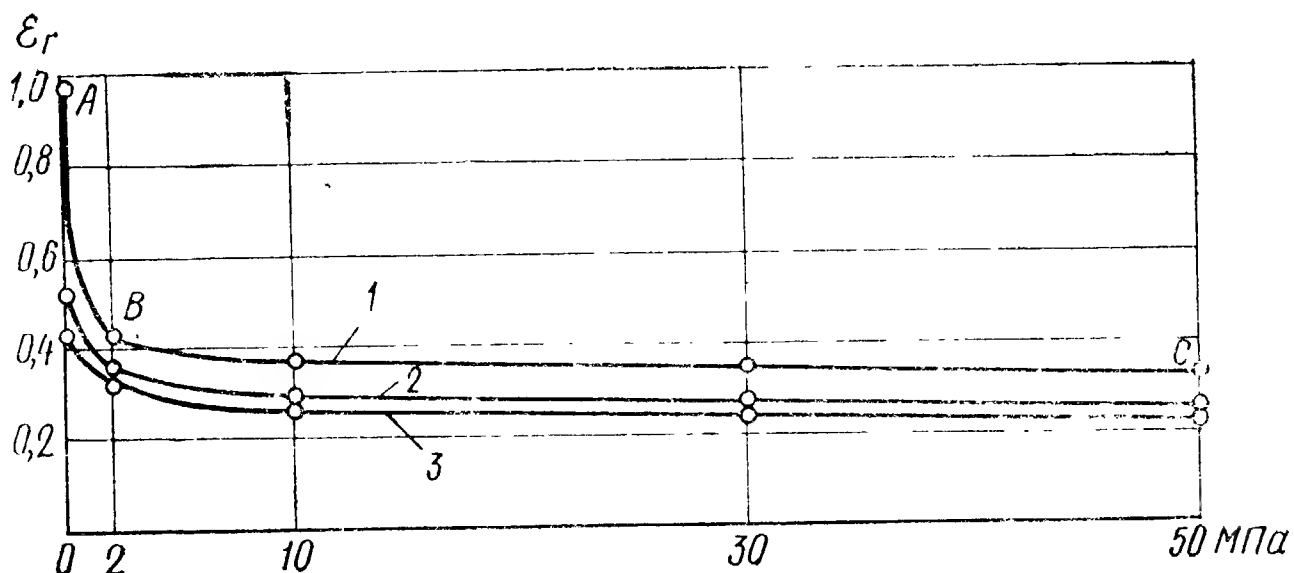


Рис. 3.9. Компрессионные кривые цементного геля под давлением 1, 2 и 3 при $(B/C)_{нач}$, равных $1,65K_{н.г}$; $K_{н.г}$ и $0,876K_{н.г}$ соответственно

плотности адсорбированной жидкости $\rho_{ж}$ (см. табл. 3.2), т. е. когда адсорбционный процесс обусловлен действием только поверхностно-активных (поляризационных) сил.

Практически прямая пропорциональность между ε_r и P наблюдается на участке BC , в пределах которого отжатие жидкости из цементного геля происходит в основном в результате релаксации дипольной структуры воды. Естественно, что физико-механические свойства прессованного цементного камня не могут быть выражены только в функции от $(B/C)_{ост}$, так как пористость цементного геля в значительной степени определяется не только указанным технологическим параметром, но и остаточной плотностью жидкости, зависящей от ее начальной величины и приложенного внешнего давления.

При решении технологических задач в ряде случаев возникает необходимость численно оценить деформацию сжатия объема цементного геля. Пользуясь формулами для ε_r и компрессионными кривыми, найдем аналитическое выражение, по которому можно будет рассчитывать относительную деформацию сжатия объема цементного геля в зависимости от прессующего давления.

Выделим некоторый объем цементного геля в виде столбика с площадью поперечного сечения, равной единице, и высотой h_0 . Допустим, что до приложения сжимающего давления коэффициент пористости равен ε_{r0} , а после деформации высота столбика уменьшалась до h , т. е. $\Delta h = h_0 - h$, и коэффициент пористости стал ε_r . Принимая во внимание, что в процессе сжатия цементного

геля объем твердой фазы изменяется пропорционально Δh , можно составить пропорцию:

$$h_0/(1 + \varepsilon_{г0}) = h/(1 + \varepsilon_{г}).$$

Преобразуем эту пропорцию в следующий вид:

$$h_0 - h/h_0 = (\varepsilon_{г0} - \varepsilon_{г})/(1 + \varepsilon_{г0}),$$

откуда найдем, что

$$\varepsilon_{г} = h/h_0 (1 - \varepsilon_{г0}) - 1. \quad (3.26)$$

Обозначим относительную деформацию сжатия цементного геля через δ_x , в таком случае

$$h = h_0 (1 - \delta_x).$$

Подставляя последнее выражение в (3.26), получим

$$\varepsilon_{г} = (1 - \delta_x) (1 + \varepsilon_{г0}) - 1,$$

отсюда

$$\delta_x = \varepsilon_{г0} - \varepsilon_{г}/1 + \varepsilon_{г0}. \quad (3.27)$$

Подставляя значение $\varepsilon_{г}$ из (3.25) в (3.27), в общем виде будем иметь

$$\delta_x = (\varepsilon_{г0} - C)/(1 + \varepsilon_{г0}) [1 - (P_0/(P + P_0))^{0,18}]. \quad (3.28)$$

В соответствии с формулами (3.25а), (3.25б) и (3.25в), при различных условиях прессования цементного геля получим:

1) при $P > 0,065$ МПа и $(B/C)_{нач} > K_{н.г}$

$$\delta_x = (\varepsilon_{г0} - 0,245)/(1 + \varepsilon_{г0}) [1 - (P_0/(P + P_0))^{0,18}]; \quad (3.28а)$$

2) при $P > 0,065$ МПа и $(B/C)_{нач} \leq K_{н.г}$

$$\delta_x = (\varepsilon_{г0} - 0,133)/(1 + \varepsilon_{г0}) [1 - (P_0/(P + P_0))^{0,18}]; \quad (3.28б)$$

3) при $P \leq 0,065$ МПа и $(B/C)_{нач} > K_{нг}$

$$\delta_x = (\varepsilon_{г0} - \varepsilon_{г.н})/(1 + \varepsilon_{г0}) [1 - (P_0/(P + P_0))^{0,18}]. \quad (3.28в)$$

Кривые относительной деформации предварительно виброуплотненного цементного геля для значений $(B/C)_{нач}$, равных 0,462; 0,28 и 0,246 ($K_{н.г} = 0,28$), построенные по данным формул (3.28а) и (3.28б) в диапазоне P от 0 до 50 МПа, и экспериментальные данные (обозначены кружками), полученные при испытании цементного геля в компрессионном приборе, приведены на рис. 3.10.

Геометрическая интерпретация функции $\delta_x = \varphi_K(P)$ выражается семейством параллельных кривых, каждая

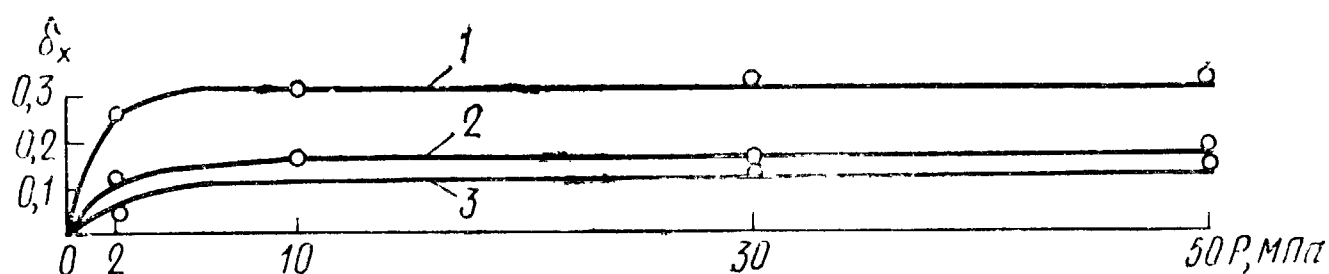


Рис. 3.10. Относительные деформации цементного геля при различных прессующих давлениях

1, 2 и 3 при $(B/C)_{нач}$, равном 0,462; 0,28 и 0,246 соответственно

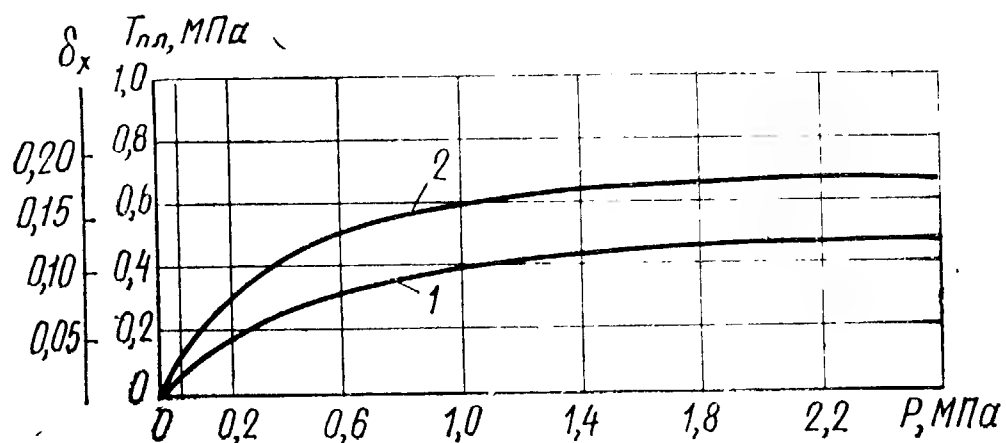


Рис. 3.11. Пластическая прочность при сжатии запрессованного цементного геля

1 — кривая деформации; 2 — кривая пластической прочности при сжатии

из которых соответствует определенному значению $(B/C)_{нач}$. Для портландцементов, отличающихся водопотребностью, т. е. $K_{н.г}$, изменения относительной деформации сжатия цементного геля в функции $(B/C)_{нач}$ и P описываются аналогичными кривыми, сдвинутыми по отношению к изображенным на рис. 3.10 в ту или иную сторону. И в этом случае при более низкой водопотребности цемента и прочих равных условиях относительная деформация δ_x цементного геля меньше, чем при большем P по причине, отмеченной ранее.

Результаты механических испытаний запрессованных образцов цементного геля при $(B/C)_{нач} = K_{н.г}$ на одноосное сжатие при различном нормальном давлении показали, что предел прочности распалубленных образцов при сжатии изменяется по такому же экспоненциальному закону, как и функция $\delta_x = \varphi_k(P)$. Например, цементный гель, предварительно запрессованный под давлением 1 МПа, характеризуется пределом прочности при сжатии, равным 0,6 МПа, а при $P = 2$ МПа — только 0,67 МПа (рис. 3.11).

Обобщая изложенное, приходим к выводу, что пористость уплотненного под давлением цементного геля определяется не начальным, а остаточным водоцементным отношением, зависящим от водопотребности цемента. Нормальное давление, способствующее отжатию жидкости и воздуха, а также сближению вследствие этого ча-

стиц твердой фазы активизирует силы взаимодействия между ними и тем самым стимулирует формирование высокоплотной и прочной коагуляционной структуры цементного геля.

Уплотненный под давлением цементный гель при $(B/C)_{\text{ост}}$ менее $0,876 K_{н.г}$ не проявляет обратимых тиксотропных свойств, так как между цементными частицами настолько возрастают внутренние силы взаимодействия, что при разрушении они не могут самопроизвольно восстанавливаться. В указанном случае «тиксотропия» будет выражаться необратимым разрушением структуры цементного геля. На этом основании можем заключить, что любое внешнее воздействие может вызвать уплотнение цементного геля лишь в том случае, если возникает прессующее давление определенной величины. При этом прессующее давление следует рассматривать как стимулятор уплотнения, способствующий преодолению сил отталкивания при сближении частиц и увеличению прочности связи между ними. В конечном же итоге уплотнение цементного геля достигается за счет сближения частиц цемента, при котором возникает более высокий энергетический уровень взаимодействия между ними, чем до приложения внешнего нормального давления.

В предыдущих главах было показано, что при спонтанном формировании структуры цементного геля пористость его, определяемая количеством содержащейся в нем воды, косвенно характеризуется весовой влажностью, т.е. B/C . Между тем зависимость физических свойств цементного геля от B/C носит частный характер и в общем случае она может быть сформулирована так: физико-механические и деформативные свойства цементного геля, а также цементного камня и бетона предопределяются при прочих равных условиях степенью сжатия (контракции) объема цементного геля на стадии формирования его коагуляционных структур под влиянием внешнего прессующего давления, способствующего упрочнению сил внутреннего взаимодействия между частицами цемента.

3.3. ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ НАПРЯЖЕННЫМ СОСТОЯНИЕМ И ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СЖИМАЕМОСТИ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Приведенные выше экспериментальные данные и зависимости для определения коэффициента остаточной пористости ε_r и относительной деформации сжатия δ_x соответствуют условию, когда при компрессии цементного геля вследствие значительной жесткости стенок формы отсутствуют поперечные деформации, т. е.

$$\delta_y = \delta_z = 0.$$

Если обозначить напряжения в цементном геле перпендикулярно действию приложенного нормального давления $P_x = P$ через P_y и P_z , тогда условие объемного сжатия в компрессионном приборе можно выразить следующим образом:

$$P_y = P_z = \zeta_d P_x = \zeta P.$$

Коэффициент бокового давления ζ_d при сжатии без боковых деформаций, т. е. $\delta_y = \delta_z = 0$, выражается отношением поперечных сжимающих напряжений к продольным, т. е.

$$\zeta_d = P_y/P = P_t/P = P_\sigma/P. \quad (3.29)$$

В отличие от нормальных (несжимаемых) жидкостей, для которых $P_x = P_y = P_z$ и $\zeta_d = 1$ (закон Паскаля), коэффициент бокового давления цементного геля меньше 1 и зависит от сил сцепления между частицами твердой фазы.

При сжатии цементного геля нормальной густоты под давлением $P = 0,25$ МПа $\zeta_d = 0,5—0,36$ и по мере увеличения внешней нагрузки в диапазоне 2—20 МПа коэффициент ζ_d изменяется в узких пределах: от 0,3—0,27 до 0,26—0,25 [4]. Благодаря наличию сил сцепления между частицами боковое давление распространяется на определенный объем цементного геля, вызывая его уплотнение.

В пространстве, ограниченном жесткими стенками (при условии, что $\delta_y \neq \delta_x = 0$), нормальное давление, приложенное к цементному гелю (испытуемого слоя) убывает по криволинейной закономерности (рис. 3.12) вследствие потери при деформации цементного геля части давления на преодоление внутреннего и поверхностного сопротивления (трения о стенки формы) в процессе гидродинамической фильтрации жидкости [7].

Рассматривая цементный гель как сжимаемую жидкость в соответствии с законом Пуазейля для адиабатических явлений [95], можно определить характер распределения давления в цементном геле по высоте уплотняемого слоя h . Примем за начало координат точку на поверхности цементного геля, помещенного в пресс-форму, и направим ось x вниз. Допустим, что сила внутреннего сопротивления T , возникающая при деформации сжатия, изменяется пропорционально градиенту давления:

$$T/x = -dP_x/dx. \quad (3.30)$$

Если P_x — нормальное давление на расстоянии x от места приложения постоянно действующей сжимающей нагрузки, т. е. $P = \text{const}$, тогда сила T может быть выражена соотношением:

$$T = T_0 (P_x/a_x P), \quad (3.31)$$

где a_x — коэффициент потери давления, зависящий от геометрических размеров пресс-формы: при квадратном основании $a_x = 1,7$; при прямоугольном — $a_x = 2$; T_0 — внутреннее сопротивление в слое цементного геля, прилегающем к плоскости приложения нормального давления.

Подставив T из (3.31) в уравнение (3.30), получим

$$T_0 \frac{P_x}{a_x P x} = -\frac{dP_x}{dx}. \quad (3.32)$$

Разделим переменные и проинтегрируем (3.32) в соответствующих пределах:

$$\frac{T_0}{P} \int_h^0 \frac{dx}{x} = -a_x \int_{P_h}^P \frac{dP_x}{P_x}.$$

После взятия интеграла будем иметь

$$(T_0/P) \ln h = a_x (\ln P - \ln P_h),$$

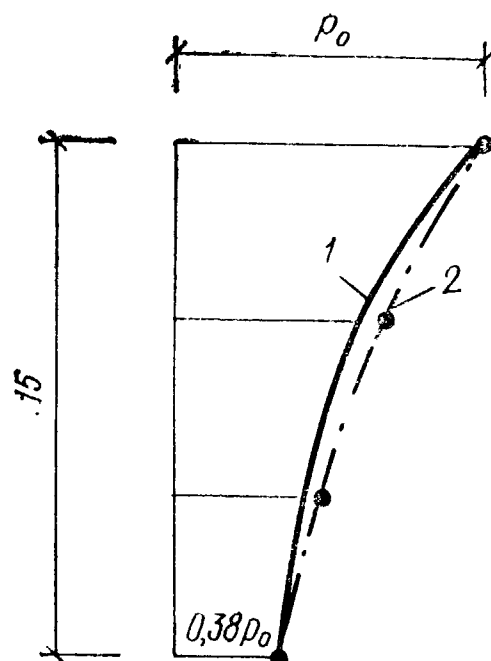


Рис. 3.12. Распределение прессующего давления по высоте уплотненного цементного геля

1 — теоретическая кривая;
2 — кривая, построенная по экспериментальным данным

отсюда

$$P_h = P / e^{\frac{T_0}{a_x P} \ln h}.$$

Поскольку $T_0 = f_{\Gamma} \xi_d P$, после подстановки окончательно получим

$$P_h = P / e^{\frac{\xi_d f_{\Gamma}}{a_x} \ln h}. \quad (3.33)$$

Для определения степени сходимости значений P_h с экспериментальными данными, полученными при прессовании цементного геля $X = 0,876 K_{н.г}$ под давлением $P = 5$ МПа в форме с квадратным основанием: $f_{\Gamma} = 2,20$ (см. рис. 1.11, а) $\xi_d = 0,27$ вычислим P_h в интервале $h = 5, 10, 15$ и 20 см. Этим параметрам соответствует $f_{\Gamma} \xi_d = 0,594$; a_x берем равным $1,7$. В таком случае формула (3.33) будет иметь вид:

$$P_h = P / e^{0,35 \ln h}. \quad (3.33a)$$

По зависимости (3.33a) получим: при $h = 5$ см $P_h = 3,4$ МПа, при $h = 10$ см $P_h = 2,5$ МПа, при $h = 15$ см $P_h = 1,9$ МПа и $h = 20$ см $P_h = 1,55$ МПа. Как видно из рис. 3.12, теоретическая кривая распределения давления по высоте образца практически совпадает с экспериментальными точками и по своему виду соответствует аналогичным закономерностям, приведенным в работах по механике грунтов [100, 125].

По вычисленным значениям P_h можно судить о том, что на глубине слоя $h = 20$ см приложенное нормальное давление из-за значительных потерь на трение и преодоление внутреннего структурного сопротивления уменьшилось почти в 4 раза. Отсюда следует, что различные слои цементного геля должны отличаться по своей плотности и тем значительнее, чем больше удалены они от поверхности приложения внешнего нормального давления, поэтому необходимо оценивать физико-механические и деформативные свойства цементного геля по средневзвешенной плотности, которая создается под действием некоторого среднего прессующего давления $P_{ср}$.

Как следует из формулы (3.28), чем больше P_0 , тем больше при сравнительно малых значениях P цементный гель будет приближаться к линейно-деформируемым телам. В общем же случае зависимость между деформациями и напряжением (давлением) является не-

линейной и определяется выражением: $E(\epsilon_r) = dP/d\delta$. Если допустить, что цементный гель изотропен, а модуль деформации его различен по высоте испытуемого образца и предопределяется пористостью или плотностью в данной точке, то при сложном напряженном состоянии можем написать:

$$d\delta_y = 1/E(\epsilon_r)(dP_y - \mu_r dP_z - \mu_n dP_x), \quad (3.34)$$

где $E(\epsilon_r)$ — переменный модуль деформации, зависящий от напряженного состояния и соответствующей характеристики цементного геля; μ_n — коэффициент Пуассона, принимаемый обычно за постоянную величину.

Поскольку коэффициент бокового давления ξ_d определяет соотношение главных напряжений при отсутствии поперечных деформаций, т. е. $d\delta_y = d\delta_z = 0$, а $dP_y = dP_z = \xi_d dP_x$, тогда из уравнения (3.34) будем иметь

$$0 = \xi_d - \mu_n \xi_d - \mu_n,$$

откуда находим зависимость, полученную для грунтов [46]:

$$\mu_n = \xi_d / (1 + \xi_d), \quad (3.35)$$

или

$$\xi_d = \mu_n / (1 - \mu_n). \quad (3.36)$$

Для воды $\xi_d = 1$, тогда $\mu_n = 0,5$. Для цементного геля коэффициент Пуассона может принимать различные значения, например: при $\xi_d = 0,6$ $\mu_n = 0,375$; при $\xi_d = 0,3$ $\mu_n = 0,264$ и при ξ_d от 0,27 до 0,25 соответственно $\mu_n = 0,212$ и 0,2.

Интересно отметить, что значение μ_n для цементного геля близко к характерным для таких твердых тел, как мрамор — $\mu_n = 0,221$; бетон — μ_n от 0,2 до 0,23; гранит — $\mu_n = 0,196$; сталь — $\mu_n = 0,28$. Отсюда следует, что коэффициент Пуассона мало зависит от физического состояния тела: чем больше частицы твердой фазы испытывают сопротивление боковому смещению при сжатии (больше прочность структурных связей), тем меньшая доля приложенного давления будет передаваться в стороны. Если цементный гель, характеризующийся достаточно плотной структурой, разжижить, то в этом случае $\mu_n \approx 0,5$, т. е. соответствует вязкой жидкости. Тогда, согласно закону Паскаля, давление в жидкости будет постоянным во всех направлениях.

Если для $d\delta_z$ и $d\delta_x$ написать выражения, аналогичные (3.34), т. е.:

$$\begin{aligned} d\delta_z &= 1/E(\epsilon_r) [dP_z - \mu_{\Pi} (dP_x + dP_y)]; \\ d\delta_x &= 1/E(\epsilon_r) [dP_x - \mu_{\Pi} (dP_y + dP_z)], \end{aligned}$$

и сложить их, полагая что $dP_y = dP_z$ и $dP_x = dP$, $(dP_y)/(dP_x) = (dP_z)/(dP_x) = \xi_d$, тогда, подставив эти значения в соответствующее уравнение, получим

$$E_r = (dP_x)/(d\delta_x) [1 - (2\xi_d^2)/(1 + \xi_d)] = \frac{(1 - \xi_d)(1 + 2\xi_d)}{(1 - \xi_d)(d\delta_x)/(dP_x)}. \quad (3.37)$$

При изменении коэффициента пористости от некоторого произвольного значения ϵ_r до величины $\epsilon_r + d\epsilon_r$ можно в соответствии с выражением (3.27) определить приращение объемной деформации в следующем виде [125]:

$$d\delta_x = -d\epsilon_r/(1 + \epsilon_r);$$

подставляя это значение $d\delta_x$ в (3.37), будем иметь:

$$E_r = \frac{\beta(1 + \epsilon_r)}{(d\epsilon_r)/(dP_x)}; \quad (3.38)$$

$$\beta = \frac{(1 - \xi_d)(1 + 2\xi_d)}{1 + \xi_d}. \quad (3.39)$$

Занимая некоторое промежуточное положение между вязкими жидкостями и упругими телами, цементный гель при $X > 1$ ведет себя как вязкопластичная система и только при $X = 1$ в нем слабо проявляются упругие свойства, которые все более начинают возрастать по мере отжатия из цементного геля жидкой фазы. Однако и в этом случае в значительной степени деформации носят остаточный характер, в связи с чем деформативность цементного геля при $X \leq 1$ и $P \geq 0,065$ МПа обоснованнее характеризовать модулем деформации, отличающимся тем, что он соответствует полной (суммарной) деформации. Здесь уместно отметить то, что формулы теории упругости при рассмотрении деформаций сплошных масс могут быть применены и в том случае, если эти массы не обладают явно выраженными упругими свойствами. Достаточно лишь линейная зависимость между деформациями и напряжением. Это условие соблюдается, так как участки AB на компрессионных кривых для цементного геля при $X \leq 1$ вполне можно заменить прямыми.

В таком случае, взяв производную от выражения (3.256), получим

$$d\varepsilon_r/dP_x = -0,18 (\varepsilon_{r0} - 0,133) P_0^{0,18}/(P + P_0)^{1,18}.$$

Подставив полученное значение $d\varepsilon_r/dP_x$ в (3.38), окончательно получим

$$E_r = \beta (1 + \varepsilon_r)/0,18 (\varepsilon_{r0} - 0,133) (P + P_0)^{0,18}/P_0^{0,18}, \quad (3.40)$$

где коэффициент β определяется по формуле (3.39), а P — соответствует среднему его значению, вычисленному по формуле (3.33), т. е. $P_{cp} = (P + P_h)/2$.

Зависимость (3.40) учитывает увеличение деформативных свойств цементного геля по мере повышения его плотности и структурной прочности с ростом приложенного нормального (прессующего) давления. В соответствии с положениями работы [46], значение E_r , определяемое по формуле (3.40), можно назвать «обобщенным модулем Юнга», а величину, выраженную формулой (3.35), «обобщенным коэффициентом Пуассона».

Пользуясь формулой (3.40) и компрессионной кривой, приведенной на рис. 3.9 (кривая 2) для цементного геля нормальной густоты ($\varepsilon_r = 0,514$ и $P_0 = 0,065$ МПа), можно вычислить значения E_r при P , равных 0,22; 2; 10; 30 и 50 МПа (табл. 3.3.).

ТАБЛИЦА 3.3. ЗНАЧЕНИЕ E_r ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕССУЮЩИХ ДАВЛЕНИЯХ

P , МПа	ε_r	ζ_d	β	$\frac{1,18}{(P+P_0)}$, МПа	$\frac{0,18}{P_0}$, МПа	E_r , МПа
0,22	0,423	0,36	0,81	3,47	0,926	6,25
2	0,339	0,3	0,86	35,8		65
10	0,301	0,27	0,884	251,8		470
30	0,26	0,26	0,888	835		1560
50	0,248	0,25	0,9	1532		2909

Данные табл. 3.3 показывают, что цементный гель оптимального влагосодержания, т. е. при $X = 0,876$ ($P = 0,22$ МПа), характеризуется модулем E_r , соответствующим модулю деформации глины оптимальной влажности — $E = 6,3$ МПа [46]. По мере увеличения плотности цементного геля модуль E_r возрастает, и при $\varepsilon_r = 0,248$

он достигает значения 2909 МПа, присущего, например, ряду реальных твердых тел со сформировавшейся структурой. Порядок чисел, характеризующих модуль E_T , вполне реален и это свидетельствует о том, что формула (3.40) достаточно полно функционально связывает параметры, определяющие модуль E_T цементного геля.

3.4. КИНЕТИКА ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКОСТИ ИЗ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Удаление жидкости из цементного геля под действием нормального давления сопровождается фильтрационными процессами, не получившими освещения в технической литературе. Большую роль в этом играют разность химических потенциалов взаимодействующих фаз и различные градиенты, возникающие в системе в зависимости от вида источника энергии, под влиянием которой перемещается жидкость. Так, градиент плотности вызывает движение влаги из крупных пор в полости с мениском меньшего радиуса кривизны. Перемещение жидкости под действием градиента влажности происходит в сторону менее увлажненных пор до полного выравнивания влажности. Перепад температур вызывает появление градиента упругости водяного пара, который диффузно передислоцируется в сторону более низких температур.

Следовательно, для удаления жидкости из цементного геля под давлением необходимо совершить работу (затратить энергию) на преодоление сил связи жидкости с частицами цемента и на перемещение ее в системе. Естественно, что основная задача исследования кинетики фильтрации жидкости из цементного геля заключается в определении зависимости скорости фильтрации от различных технологических параметров и величины нормального давления.

Из гидродинамики известно, что в движущемся потоке падение давления прямо пропорционально его скорости. Очевидно, что при фильтрации цементного геля давление в отжимаемой жидкости также должно снижаться под действием внешней нормальной нагрузки, и, надо полагать, что при движении жидкости в пространстве между сольватированными частицами цемента в пограничных диффузных слоях будет создаваться разность давлений.

Молекулы воды в диффузных слоях испытывают действие сил, направленных к поверхности твердой фазы, которые убывают с увеличением расстояния от поверхности частиц. При определенной скорости фильтрации в потоке может возникнуть отрицательное давление такой величины, когда равнодействующая сил, одна из которых притягивает молекулы воды к твердой поверхности, а другая втягивает ее в движущую струю, окажется направленной от твердой поверхности. В этом случае ориентированные молекулы жидкости в диффузном слое выйдут из сферы влияния сил притяжения и будут вовлечены в движущийся поток.

Подобное явление наблюдалось при изучении фильтрации в грунтах. В связи с этим в работе [133] отмечено, что молекулы диффузного слоя могут перемещаться в водонасыщенных грунтах. При разности напоров свободной воды они отрываются под влиянием фильтрационного потока. При этом чем больше скорость фильтрационного потока, тем более существенные изменения могут вноситься в структуру молекул воды сольватных оболочек и больше молекул связанной воды может быть увлечено и вынесено движущейся струей.

В процессе течения нарушается ориентация диполей воды, а поэтому плотность и вязкость диффузных слоев жидкости, вовлеченной в фильтрационный процесс, могут быть приняты такими же, как для обычной воды, например при скоростях порядка 1 мм/с вязкость очень быстро достигает нормальной величины. При этом упругость пара, химический потенциал и свободная энергия могут повышаться за счет работы внешних сил, затраченной при движении слоя жидкости, сверх той, которая рассеивается в тепло. При полной дезориентации дипольной структуры молекул воды прежние аномальные свойства ее не могут восстанавливаться (хотя этому и соответствовало бы уменьшение химической активности) из-за потенциального барьера, появление которого обусловлено приложенным внешним давлением. Барьер может быть преодолен, если первоначальная аномальная структура не была до конца деформирована.

При восприятии внешней сжимающей нагрузки системой нейтральных давлений в жидкости, заполняющей поры цементного геля, возникает гидростатическое давление, которое сразу же передается на прилегающие частицы твердой фазы и по мере сжатия верхних слоев

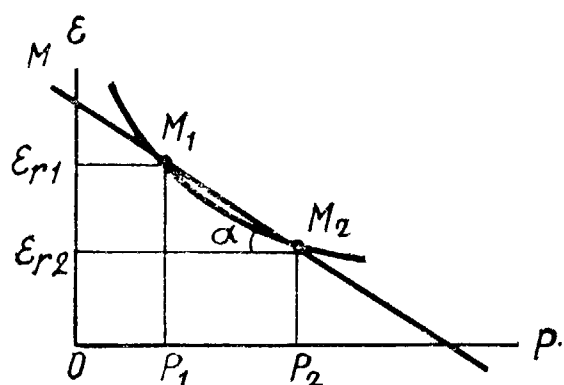


Рис. 3.13. Элемент компрессионной кривой цементного геля

цементного геля распространяется на нижележащие. В связи с этим гидростатическое давление в жидкости (заключенной в порах цементного геля) уменьшается на величину соответственно той части полного давления, которое испытывают твердые частицы, расположенные на определенной глубине от поверхности приложения внешней нагрузки.

Обозначим давление, воспринимаемое частицами твердой фазы, через P_t , давление в жидкости — $P_{ж}$. Тогда полное давление, приходящееся на цементный гель, $P = P_{ж} + P_t$. Величины $P_{ж}$ и P_t переменные, они изменяются в зависимости от высоты испытываемого образца и продолжительности действия внешней нагрузки, а именно: P_t уменьшается, а $P_{ж}$ возрастает с глубиной распространения внешнего нормального давления, однако снижается под влиянием продолжительности его действия. Поэтому жидкость в нижних слоях испытываемого образца цементного геля будет находиться под большим гидростатическим давлением, чем в верхних, расположенных ближе к месту приложения нагрузки. Это обстоятельство обуславливает движение жидкости снизу вверх. Давление ее прекращается при исчезновении разницы гидростатических давлений на различных уровнях. Такое равновесное состояние наступает в том случае, когда давление P будет полностью восприниматься частицами твердой фазы. Очевидно, что до этого момента пористость цементного геля будет тоже изменяться в зависимости от расположения слоев по высоте образца и продолжительности действия внешнего давления; по мере удаления от поверхности его приложения она возрастает, а с увеличением времени действия сжимающей нагрузки уменьшается.

Предположим, что на рис. 3.13 изображена компрессионная кривая цементного геля; для отрезка ее между точками $M_1(\epsilon_{r1}, P_1)$ и $M_2(\epsilon_{r2}, P_2)$, заменив кривую хордой, можно написать соотношение [100]:

$$-\operatorname{tg} \alpha = (\epsilon_{r,1} - \epsilon_{r,2}) / (P_1 - P_2), \quad (3.41)$$

решая уравнение относительно ϵ_{r2} , получим

$$\epsilon_{r,2} = \epsilon_{r,1} + \operatorname{tg} \alpha (P_1 - P_2). \quad (3.42)$$

Полагая, что $\varepsilon_{г2}$ и P_2 являются частными значениями переменных $\varepsilon_{г}$ и P , уравнение (3.42) можно преобразовать:

$$\varepsilon_{г} = B - \operatorname{tg} \alpha P.$$

Дифференцируя это выражение по dP и обозначив $\operatorname{tg} \alpha = a_0$, получим

$$d\varepsilon_{г} = -a_0 P. \quad (3.43)$$

Предположим, что $dP_{т}/dt$ выражает возрастание за время t давления $P_{т}$, воспринимаемого частицами твердой фазы на глубине x от поверхности приложения внешней нагрузки. В этом случае, согласно (3.42), приращение количества жидкости q , которое из слоя, расположенного на уровне x , за время t отождмется через единицу поверхности, будет равно

$$q = -a_0 dP.$$

Величину a_0 , характеризующую изменение пористости цементного геля под действием нормального давления, назовем сжимаемостью или коэффициентом уплотнения цементного геля, который, согласно (3.41), может быть выражен в виде

$$a_0 = (\varepsilon_{г,0} - \varepsilon_1)/(P - P_0). \quad (3.44)$$

Общий массовый расход фильтрата Q определится из выражения:

$$Q = a_0 \int_x^{x_1} \frac{dP_{т}}{dt} dx. \quad (3.45)$$

Если учесть, что давление P складывается из суммы $P_{т} + P_{ж}$, и принять, что распределение давления при некотором допущении подчиняется закону гидростатики, то можно составить пропорцию (рис. 3.14):

$$P_{ж}/P = (x_1 - x)/x_1,$$

откуда

$$P_{ж} = P (1 - x/x_1). \quad (3.46)$$

Внося (3.46) в выражение (3.45) и взяв частную производную по t , получим

$$dP_{т}/dt = P (x/x_1^2) (dx_1/dt). \quad (3.47)$$

Поскольку разность давлений $P - P_{т} = P_{ж}$ определяет напор, под действием которого жидкость с глубины

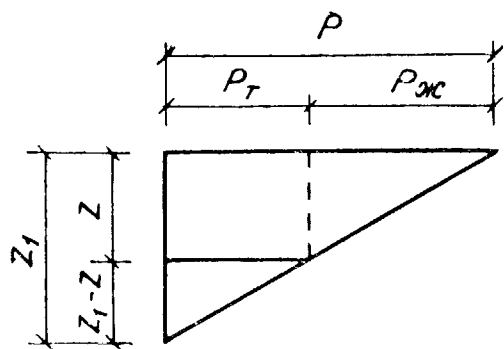


Рис. 3.14. Соотношение между P_T и $P_ж$

x вытесняется к поверхности испытуемого образца, а K_ϕ — среднее значение коэффициента фильтрации, тогда

$$P = \frac{\rho_ж}{K_\phi} \int_0^{x_1} Q dx. \quad (3.48)$$

Подставив в (3.48) значения для Q и dP_T/dt из (3.45) и (3.47) при $x=0$, будем иметь

$$P = \frac{a_0 \rho_ж}{K_\phi} \int_0^{x_1} dx \int_x^{x_1} P \frac{x}{x_1^2} \frac{dx}{dt} dx.$$

После взятия тройного интеграла получим

$$x_1 = 2,45 \sqrt{(K_\phi t)/(a_0 \rho_ж)}. \quad (3.49)$$

Подставив полученное значение для x_1 в уравнение (3.46), определим

$$P_T = P \left(1 - 0,4 x \sqrt{\frac{a_0 \rho_ж}{K_\phi t}} \right).$$

Введем коэффициент $C_{ку} = K_\phi/(a_0 \rho_ж)$, характеризующий скорость уплотнения цементного геля; при $\rho_ж = 0,001$ кг/см³. Тогда окончательно будем иметь

$$P_T = P \left(1 - 0,0127 x \sqrt{1/(C_{ку} t)} \right), \quad (3.50)$$

где $P_ж = 0,0127 x \sqrt{1/(C_{ку} t)}$.

Пользуясь формулой (3.50), можно приближенно вычислить ту долю внешнего давления, приложенного к цементному гелю, которая по истечении времени t на глубине x передается частицам твердой фазы. Уравнение (3.50) имеет физический смысл до восприятия давления слоем цементного геля, соприкасающимся с дном пресс-формы. С этого момента возможность применения зависимости (3.50) определяется критерием, полученным при подстановке в (3.49) $x_1 = h$, т. е.

$$t = 0,00017 (a_0 h^2)/K_\phi. \quad (3.51)$$

Из формулы (3.50) следует, что при соблюдении условия (3.51) давление, приходящееся на твердую фазу, убывает с расстоянием от поверхности его приложения, что согласуется с формулой (3.33), а гидростатическое давление в жидкости, заполняющей поровое пространство в цементном геле, наоборот, возрастает. Расчеты показывают, что время t , в течение которого внешнее давление в цементном геле передается частицам твердой фазы, зависит от объема жидкости, наполняющей поровое пространство; чем больше x при данном h , тем дольше перераспределяется давление и по мере его восприятия твердой фазой гидростатическое давление снижается и вместе с этим замедляется скорость отжатия жидкости из цементного геля.

Исследование кинетики отжатия жидкости из цементного геля под влиянием ступенчато приложенного нормального давления проводили, измеряя скорость фильтрации жидкости и изменение электрического сопротивления цементного геля в процессе деформации сжатия*. В опытах использовали разъемную стальную цилиндрическую форму, в которой для электроизоляции испытуемого объекта от металла его помещали в разъемный цилиндр из органического стекла с внутренним диаметром 80 мм. Давление на цементный гель, помещенный в упомянутый цилиндр, передавали от 50-тонного гидравлического пресса через стальной поршень с уплотнительным кольцом, вода отжималась через перфорированное днище рабочей камеры с коническим поддоном для стока жидкости. С наклонного днища поддона вода стекала через резиновую трубку в мензурку, по делениям которой непрерывно измеряли объем жидкости, отжатой из цементного геля. Чтобы предотвратить выдавливание цементного геля через перфорированное днище, на него укладывали бумажные фильтры.

Одновременно с объемом отжатой жидкости измеряли линейную деформацию и электрическое сопротивление образца в период уплотнения. Стальные электроды были вмонтированы в стенку цилиндра из оргстекла и не препятствовали равномерному сжатию цементного геля под давлением. Количество отжатой жидкости и деформацию цементного геля измеряли через каждые

* Экспериментальные исследования выполнены под руководством автора канд. техн. наук Э. Л. Каплан в ИСиА Госстроя БССР.

5 с на стадии интенсивной фильтрации и в процессе ее затухания с интервалами 15 с. Объем отжатой жидкости контролировали, взвешивая образец (в форме) после прессования.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований процесса отжатия жидкости и деформации цементного геля под внешним нормальным давлением. Как было экспериментально установлено, после приложения внешней нагрузки из образца отжимается некоторый объем жидкой фазы $\Delta V_{ж}$, и система деформируется на величину Δh . В начале отжимается «свободная» жидкость из нижних слоев образца и для удаления ее из цементного геля не требуется большого усилия, поскольку внутреннее сопротивление сравнительно невелико. В этом случае реактивный отпор цементного геля на этой стадии уплотнения незначителен и стрелка на манометре пресса не фиксирует повышение давления. Отжатие жидкости из нижней части образца сопровождается уплотнением цементного геля; в этих его слоях образуются направленные фильтрационные каналы, по которым под действием нормального давления (система нейтральных давлений) фильтруется «свободная» жидкость из расположенных выше слоев. Этот процесс сопровождается деформацией цементного геля по всей высоте образца до сближения сольватированных частиц.

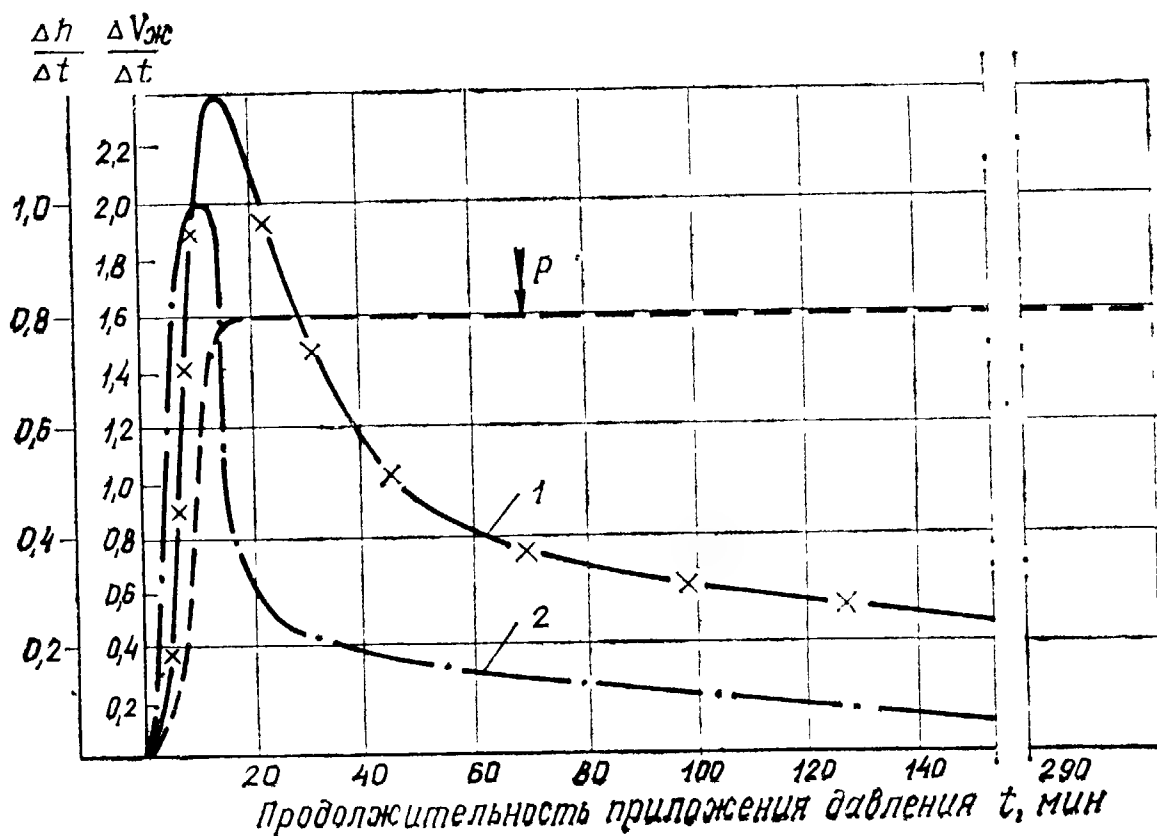


Рис. 3.15. Кинетика отжатия жидкости $\Delta v_{ж}/\Delta t$ (кривая 1) и деформации $\Delta h/\Delta t$ (кривая 2) цементного геля с $(B/C)_{нач} = 1,3$ Кн.г при прессовании под давлением до 2 МПа

К определенному моменту из образца отжимается основная часть «свободной» жидкости (некоторое ее количество остается защемленной в структурных порах цементного геля) и вместе с замедлением фильтрации жидкости уменьшается скорость изменения деформации цементного геля (рис. 3.15). Теперь внешнее давление начинает восприниматься сольватированными частицами цемента и преобладающей становится система эффективного давления; возникает значительный реактивный отпор движению поршня и стрелка манометра фиксирует увеличение давления. Если внешнее давление оказывается достаточно высоким, тогда объем образца незначительно изменяется.

Во время уплотнения цементного геля наблюдаются синхронное изменение количества жидкости в нем и деформации образцов (рис. 3.15): в начале отжатия жидкости значения $\Delta V_{\text{ж}}/\Delta t$ и $\Delta h/\Delta t$ резко возрастают и, достигнув максимальных величин, снижаются и постепенно уменьшаются. Это свидетельствует о прекращении фильтрации и установлении равновесного состояния между внешним и внутренним сопротивлением. Другими словами, после отжатия из цементного геля «свободной» жидкости гидростатическое давление воспринимается системой эффективных давлений; внутреннее сопротивление быстро возрастает по мере увеличения внешнего давления, что фиксируется по показаниям манометра прессы. При этом максимумы интенсивности отжатия жидкости и деформации, а также точка перелома кривой электрического сопротивления цементного геля совпадают во времени.

Отсюда можно заключить, что между давлением и водосодержанием в каждый период времени развития компрессионного процесса существует полное соответствие. Следовательно, пористость цементного геля, рассчитанная по приведенным ранее зависимостям, изменяется в объеме образца неравномерно из-за неодновременного вовлечения отдельных слоев цементного геля в процесс уплотнения под воздействием внешнего нормального давления.

При небольших давлениях вначале пористость цементного геля изменяется незначительно. Затем происходит значительная деформация сжатия системы. При этом степень относительного уплотнения пропорциональна давлению и начальному водосодержанию. По абсо-

лутной величине плотность цементного геля на каждой стадии уплотнения обратно пропорциональна $(B/C)_{\text{нач.}}$

Вслед за снижением интенсивности фильтрации стабилизируется и пористость цементного геля. При этом соответствующее время также пропорционально прессующему давлению. В дальнейшем фильтрация жидкости происходит при установившейся пористости цементного геля.

Для указанного случая среднюю скорость движения жидкости при отжиме ее под давлением из цементного геля можно вычислить по формуле, приведенной в работе [79]:

$$W_{\text{ср}} = C_0 \frac{m^2 d_{\text{ш}}^2}{(1-m)^{2/3}} \frac{P}{\mu h} \quad (3.52)$$

Поскольку при некоторой минимальной пористости m_{min} цементного геля, соответствующей предельному значению коэффициента пористости ϵ_r , фильтрации жидкости не происходит, формулу (3.52) можно представить в виде

$$W_{\text{ср}} = C_0 \frac{(m_{\text{ост}} - m_{\text{min}})^2}{(1 - m_{\text{ост}})^{2/3}} \frac{d_{\text{ц}}^2 P}{\mu h} \cdot$$

Для частиц угловатой формы принимают $C_0=6$. Полагая, что $(1-m_{\text{ост}})^{2/3}$ мало отличается от $(1-m_{\text{ост}})$, будем иметь

$$W_{\text{ср}} = 6 \frac{(m_{\text{ост}} - m_{\text{min}})}{1 - m_{\text{ост}}} \frac{d_{\text{ц}}^2 P}{\mu h}, \quad (3.53)$$

где $m_{\text{ост}}$ — остаточная пористость цементного геля при данном нормальном давлении P ; $d_{\text{ц}}$ — средний диаметр частиц твердой фазы; h — толщина фильтрующего слоя (образца) цементного геля.

Коль скоро под влиянием давления P из цементного геля отжимается «свободная» жидкость, можно принять $\mu=0,01$ г·с/см²*. Средний диаметр частиц твердой фазы, определенный по способу, изложенному в работе [7], равен примерно 0,0023 см. В экспериментах толщина образца составляла $h=15$ см. Подставляя эти значе-

* «Свободная» жидкость, заключенная в порах цементного геля, представляет собой ионный раствор и обладает бо́льшей абсолютной вязкостью и плотностью, чем обычная вода. В формуле (3.54) это учитывается величиной $m_{\text{ост}}$, а в остальных — отношением $\Delta V_{\text{ж}}/\Delta t$, определяемым экспериментально.

ния в (3.53), получим частное выражение для скорости фильтрации:

$$W_{\text{ср}} = 0,21 \frac{(m_{\text{ост}} - m_{\text{мин}})^2}{1 - m_{\text{ост}}} P. \quad (3.54)$$

При стабилизации процесса фильтрации $W_{\text{ср}}$ может быть вычислено по зависимости

$$W_{\text{ср}} = Q/S_{\text{э}}, \quad (3.55)$$

где Q — установившийся объемный расход жидкости; $S_{\text{э}}$ — площадь сечения эффективных (фильтрующих) поровых каналов.

Так как $Q = \Delta V_{\text{ж}}/\Delta t$, получим

$$W_{\text{ср}} = \Delta V_{\text{ж}}/(S_{\text{э}} \Delta t). \quad (3.56)$$

Если $m_{\text{ост}}$ — остаточная пористость при данном значении X , тогда площадь сечения $S_{\text{э}}$ эффективных пор в испытываемом образце цементного геля цилиндрической формы радиуса $r_{\text{об}}$ может быть определена по зависимости

$$S_{\text{э}} = m_{\text{ост}} \pi r_{\text{об}}^2. \quad (3.57)$$

Поскольку $m_{\text{ост}} = \varepsilon_{\text{г}}/(1 + \varepsilon_{\text{г}})$, где $\varepsilon_{\text{г}}$ — остаточный коэффициент пористости при данном нормальном давлении P , получим

$$W_{\text{ср}} = (1 + \varepsilon_{\text{г}})/(\pi r_{\text{об}}^2 \varepsilon_{\text{г}}) \Delta V_{\text{ж}}/\Delta t. \quad (3.58)$$

При внутреннем радиусе пресс-формы $r_{\text{об}} = 4$ см формула (3.58) преобразуется следующим образом:

$$W_{\text{ср}} = 0,02 (1 + \varepsilon_{\text{г}})/\varepsilon_{\text{г}} \Delta V_{\text{ж}}/\Delta t. \quad (3.59)$$

Сопоставляя (3.54) и (3.59), можно заметить, что при каждом нормальном давлении P скорость фильтрации определяется остаточной пористостью цементного геля и объемным расходом жидкости.

Скорость приложения и продолжительность действия внешнего давления определенным образом влияют на скорость фильтрации жидкости из цементного геля. Согласно табл. 3.4, продолжительность действия нагрузки в диапазоне 15—300 с при каждой скорости ее приложения способствует увеличению скорости фильтрации. Однако уже с 225 до 300 с увеличение скорости приложения давления не сказывается на изменении объема фильтрата. Аналогичным образом это проявляется и на объемной деформации цементного геля.

ТАБЛИЦА 3.4. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПРИЛОЖЕНИЯ НОРМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ОТЖАТИЯ ЖИДКОСТИ И ДЕФОРМАЦИЮ ОБЪЕМА ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ ПРИ $X=1,3$ ($K_{нг}=0,295$) И $P=3$ МПа

Скорость приложения давления, мм/мин	Продолжительность приложения давления, с							W _{так} , с/см ²	Средняя максимальная скорость фильтрации W _{ср} , см/с	Средняя коэффициент деформации, мм	Среднее количество жидкой фазы за 300с, мл	Среднее (B/P) _{ост}
	15	30	60	80	150	225	300					
10	0	4	14,5	32	55	68	71	0,110	0,118	20	76	0,233
	0,5	5	9,5	13,5	18	19	20					
	10	5,5	17	33	53	73	81	0,127				
	1	4,5	9	12	15,5	19	20					
20	2	11	17	36	61	73	74	0,140	0,132	20,2	74,5	0,235
	2	6	13	16	21	23	23					
	4	16	31	48	66	73	75	0,123				
	5	8,5	11,5	14	16,5	17,5	17,5					
60	15	28	40	47	61	68	71	0,156	0,176	18,8	75	0,243
	8,5	11	13	15	16,5	17,5	17,5					
	11	21	35	48	65	72	75	0,183				
	8,5	10	13	15	18,5	19	19					
	16	23,5	37	48	65	76	79	0,188				
	9	10,5	13	15	18	20	20					

Примечание. Над чертой — количество отжатой жидкости; под чертой — абсолютная деформация сжатия.

При данных значениях X и величинах P максимальная скорость фильтрации прямо пропорциональна скорости нагружения и чем она выше, тем раньше достигается $W_{\max}$, так как быстрее возрастает гидростатическое давление в цементном геле, под влиянием которого отжимается жидкость. Однако следует заметить, что с увеличением скорости нагружения общее количество отжатой жидкости и величина полной объемной деформации цементного геля несколько снижаются, так как при быстром (почти мгновенном) приложении давления жидкость защемляется в микрокапиллярах и фильтрация замедляется. Отсюда можно заключить, что скорость приложения внешнего давления и продолжительность ее действия зависят от начального содержания воды в цементном геле, т.е. значения X , и существенно влияют на

ТАБЛИЦА 3.5. ВЛИЯНИЕ $(B/C)_{\text{нач}}^{\Gamma}$ И ПРЕССУЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ НА $(B/C)_{\text{ост}}^{\Gamma}$ И СКОРОСТЬ ФИЛЬТРАЦИИ

$(B/C)_{\text{нач}}$	$P, \text{ МПа}$	Масса цемента, кг	Масса воды, кг	Объем отжатой жидкости $V_{\text{ж}}, \text{ см}^3$	$(B/C)_{\text{ост}}^{\Gamma}$	$m_{\text{ост}}$	$W_{\text{ср}}$ по формуле	
							(3.59)	(3.54)
$0,876 K_{\text{н}, \Gamma} = 0,258$	1	1,340	0,347	46	0,224	0,269	0,067	0,069
	2	1,345	0,346	66	0,208	0,254	0,113	0,109
	3	1,3 1	0,349	73	0,198	0,246	0,168	0,144
	4	1,349	0,348	81,5	0,191	0,238	0,216	0,176
	5	1,350	0,348	88	0,186	0,233	0,239	0,210
	6	1,348	0,347	92	0,184	0,232	0,253	0,227
$1 K_{\text{н}, \Gamma} = 0,295$	1	1,300	0,384	72	0,242	0,293	0,121	0,092
	2	1,284	0,378	93	0,220	0,274	0,214	0,149
	3	1,295	0,382	108	0,209	0,266	0,277	0,208
	4	1,283	0,379	112	0,207	0,265	0,309	0,253
	5	1,294	0,382	118	0,204	0,263	0,315	0,296
	6	1,290	0,380	128	0,194	0,253	0,320	0,312
$1,3 K_{\text{н}, \Gamma} = 0,384$	1	1,148	0,440	130	0,270	0,339	0,156	0,157
	2	1,150	0,442	164	0,242	0,312	0,249	0,242
	3	1,155	0,442	172	0,233	0,308	0,309	0,332
	4	1,152	0,441	184	0,223	0,299	0,312	0,398
	5	1,143	0,440	186	0,221	0,296	0,346	0,476
	6	1,151	0,441	191	0,217	0,293	0,340	0,55

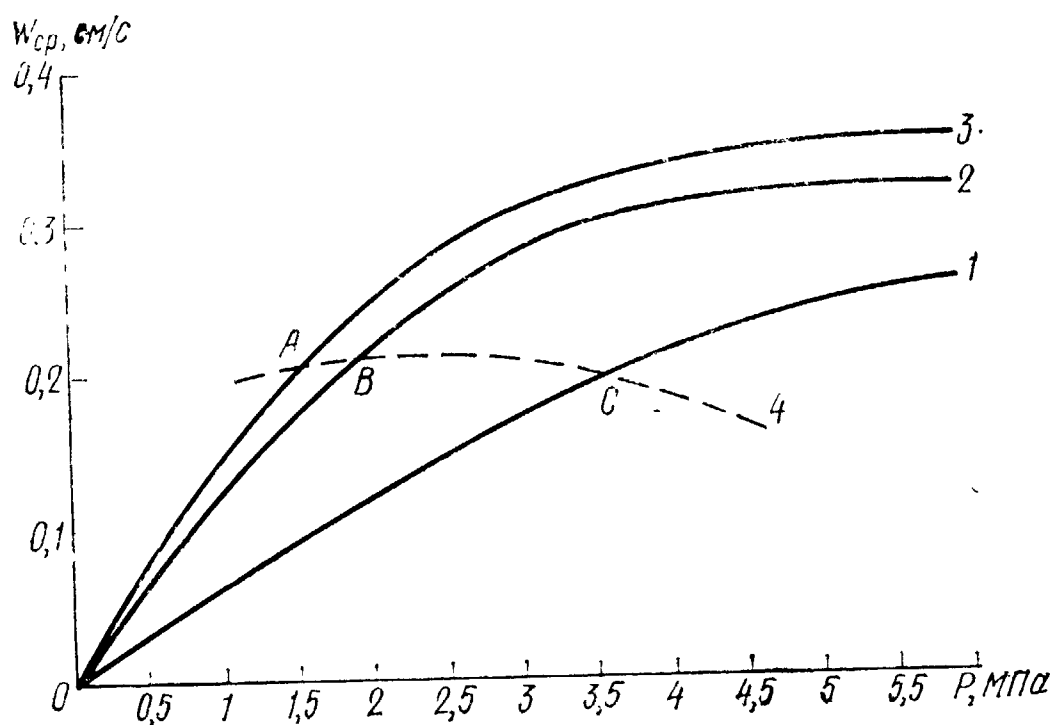


Рис. 3.16. Характер изменения кривых скоростей фильтрации жидкости при прессовании цементного геля

1, 2 и 3 — при X , равных 0,876; 1 и 1,3 соответственно; 4 — кривая, ограничивающая область ламинарной фильтрации

скорость фильтрации. Однако на общем количестве отжимаемой жидкости и полной деформации цементного геля (достигаемое уплотнение) скорость приложения давления не сказывается. Кроме того, в экспериментах было замечено, что скорость фильтрации не зависит от объема испытываемого образца; при X в интервале 0,876—1,3, давления до 8 МПа и различных интенсивностях нагружения фильтрационные закономерности описываются однотипными кривыми.

Средние скорости фильтрации, вычисленные по формулам (3.54) и (3.59) для трех значений: $X=0,876$; 1,0 и 1,3 при нормальных давлениях P от 1 до 6 МПа, приведены в табл. 3.5. Если изобразить полученные значения $W_{ср}$ графически, можно заметить, что до точек A, B и C функция $W_{ср}=f_0(P)$ выражается прямыми, которые затем переходят в кривые экспоненциального вида (рис. 3.16). Сопоставление вычисленных по формулам (3.54) и (3.59) значений $W_{ср}$ показывает, что до указанных характерных точек они практически совпадают, а при нормальных давлениях, превышающих соответствующие точкам A, B и C значения, формула (3.54) дает сильно расходящиеся результаты. Объясняется это тем, что формула (3.54) выведена для условий с равномерным ламинарным режимом фильтрации жидкости через поровые каналы, поэтому по ней получают данные, вполне применимые при прямолинейной закономерности фильтрации, соответствующей именно ламинарному характеру движения жидкости.

Формула (3.59) хотя и основана на законе Дарси, однако отношение $\Delta V_{ж}/\Delta t$ учитывает специфические осо-

бенности фильтрации жидкости, связанные как с изменением строения поровых каналов, так и с переходом ламинарного движения в турбулентное при определенных величинах внешнего нормального давления. Возникновение турбулентного, или лучше сказать квазитурбулентного, режима фильтрации по всей вероятности должно сопровождаться локальными завихрениями линий тока при огибании частиц твердой фазы и преодолении других препятствий. При «турбулентном» режиме происходит редиффузия молекул жидкости в диффузных слоях и вовлечение их в процесс фильтрации. Далее в «турбулентном» потоке во взвешенном состоянии могут находиться высокодисперсные фракции твердой фазы, отжимаемые частично вместе с жидкостью из цементного геля, что, кстати, обычно наблюдается при его уплотнении под давлением.

Критическая скорость фильтрации $W_{кр}$, при которой может возникнуть турбулентное движение жидкости в поровых каналах цементного геля, определяется критерияльным числом Рейнольдса — Re .

Если d_k — средний диаметр поровых каналов в цементном геле и ν — кинематическая вязкость жидкости, равная $(\mu g)/\rho_{ж}$, $см^2/с$, то безразмерный критерий Re будет иметь вид

$$Re = (W_{кр} d_k) / \nu. \quad (3.60)$$

Для того чтобы вычислить значения Re , необходимо определить d_k при соответствующих P или $W_{кр}$. Под действием внешнего давления жидкость фильтруется одновременно не из всех пор; в первую очередь в этот процесс включаются слои цементного геля, непосредственно воспринимающие давление, и по мере его перераспределения вовлекаются остальные слои, более удаленные от места приложения нагрузки. При повышении внутреннего гидростатического давления жидкость устремляется из микропор к более крупным порам, создается как бы поток, который пробивает себе путь по кратчайшему направлению — потоку, ориентированному вдоль действия силового поля [7].

Такой поровой канал весьма сложного строения можно заменить каналом цилиндрической формы, площадь поперечного сечения которого равна площади поперечного сечения действительного порового канала в его самом узком месте, а длина порового канала равна тол-

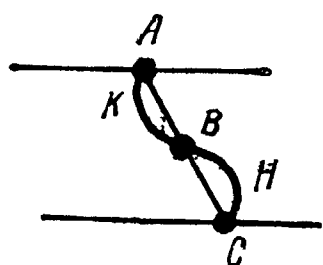


Рис. 3.17. Траектория фильтрации в фиктивной модели Слихтера

щине испытуемого образца [79]. Так как элементарные струйки жидкости движутся между шарообразными частицами фиктивного грунта, огибая их, то траектория течения частиц жидкости будет выражаться некоторой криволинейной в пространстве линией. Из совокупности этих линий потока составляется элементарная струйка, протекающая через пору. При этом осью струйки будет служить кривая $AKBHC$ (рис. 3.17).

Согласно [79], средняя по длине струйки площадь сечения равна

$$A_m = 0,2118 r_{ш}^2. \quad (3.61)$$

Исходя из предположения, что в углах порового канала образуются «мертвые зоны» с застойной жидкостью, Слихтер принимает эффективную площадь сечения равной

$$A_э = 0,1475 r_{ш}^2, \quad (3.62)$$

где $r_{ш}$ — радиус шаров, составляющих модель фиктивного грунта.

Сопоставляя (3.61) и (3.62), получим

$$\frac{A_m}{A_э} = 1,436, \quad (3.63)$$

откуда $A_m = 1,436 A_э$.

Таким образом, при теснейшем расположении шаров ($\theta=60^\circ$) действительный поровой канал $AKBHC$ может быть заменен прямолинейным каналом AC , площадь поперечного сечения которого выражается зависимостью (3.63). Из геометрических построений следует, что длина l прямолинейного канала, эквивалентная длине криволинейного канала, равна

$$l = 1,065 h. \quad (3.64)$$

При равномерном ламинарном течении жидкости по цилиндрической трубе средняя скорость потока выражается формулой

$$W_{ср} = (A_m P) / (20 \mu l \sqrt{3}). \quad (3.65)$$

Внося в (3.65) значения A_m и l , а также определив, что $(1,065 \cdot 20 \cdot \sqrt{3}) / 1,436 = 8\pi$, будем иметь

$$W_{ср} = (A_э P) / (8\pi \mu h). \quad (3.66)$$

В таком случае на основании (3.56) и (3.57) можно написать:

$$(\Delta V_{\text{ж}}) / (\pi r_{\text{об}}^2 \Delta t m_{\text{ост}}) = (A_3 P) / (8 \mu \pi h),$$

отсюда A_3 будет равно:

$$A_3 = (8 \mu h \Delta V_{\text{ж}}) / (m_{\text{ост}} r_{\text{об}}^2 P \Delta t). \quad (3.67)$$

Для цилиндрического порового канала $A_3 = \pi r_{\text{к}}^2$, тогда по формуле (3.67) будем иметь

$$r_{\text{к}} = \sqrt{\frac{8 \mu h \Delta V_{\text{ж}}}{m_{\text{ост}} \pi r_{\text{об}}^2 P \Delta t}}, \quad (3.68)$$

где h — толщина образца в направлении фильтрации, где происходит перепад гидростатического давления.

Применительно к условиям экспериментов имеем: $h = 15$ см, $\Delta t = 50$ с, $r_{\text{об}} = 4$ см и $\mu = 0,01$ П*. Подставляя эти значения в (3.68), получим следующую расчетную зависимость:

$$r_{\text{к}} = \frac{1}{1440} \sqrt{\frac{\Delta V_{\text{ж}}}{m_{\text{ост}} P}}. \quad (3.69)$$

Радиусы поровых каналов, вычисленные по формуле (3.69), приведены в табл. 3.6. Пользуясь ею и рис. 3.16, нетрудно определить диаметры поровых каналов, соответствующие $W_{\text{кр}}$ для каждого значения X цементного геля, а именно: при $X = 0,876$ — $d_{\text{к}} = 10,4$ мкм; $X = 1$ — $d_{\text{к}} = 16$ мкм и $X = 1,3$ — $d_{\text{к}} = 19,2$ мкм. Подставляя эти значения $d_{\text{к}}$ в формулу (3.60), получим частные ее выражения для указанных значений X :

$$\left. \begin{aligned} \text{Re}_{0,876} &= 0,104 W_{\text{кр}}; \\ \text{Re}_1 &= 0,16 W_{\text{кр}}; \\ \text{Re}_{1,3} &= 0,192 W_{\text{кр}}. \end{aligned} \right\} \quad (3.70)$$

Согласно рис. 3.16, критические скорости фильтрации, определяемые точками пересечения кривой ABC с кривыми 1, 2 и 3, могут быть для всех трех значений X приняты равными 0,2 см/с. В таком случае критерий Re при $X = 0,876$; 1 и 1,3 будет иметь следующие значения: 0,028;

* Связанная вода может отжиматься из цементного геля при редеформации ее дипольной структуры. В этом случае μ равно 0,01 П.

**ТАБЛИЦА 3.6. ВЛИЯНИЕ НОРМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ НА
ИЗМЕНЕНИЕ СРЕДНЕГО РАДИУСА ПОРОВЫХ КАНАЛОВ
В ЦЕМЕНТНОМ ГЕЛЕ**

Значения X	Давление, МПа	Приращение объема отжатой воды $\delta V_{ж}$, см ³	Средняя порис- тость m_K в интер- вале времени $\delta t=50$ с	Средний радиус поровых каналов r_K мкм
0,876	1	2,3	0,269	6,5
	2	3	0,254	5,5
	3	4,3	0,246	5,35
	4	4,9	0,238	5,1
	5	6,1	0,233	5
	6	6,3	0,232	4,7
1	1	4	0,293	8,2
	2	7	0,278	7,9
	3	8	0,266	6,9
	4	10	0,265	6,8
	5	10	0,263	6,15
	6	10	0,253	5,8
1,3	1	5,5	0,339	9
	2	8,3	0,315	8,2
	3	12	0,308	8
	4	13	0,299	7,45
	5	14	0,296	6,8
	6	14	0,293	6,3

0,032 и 0,0384 соответственно. Можно принять, что Re изменяется в узких пределах: от 0,03 до 0,04.

Заметим, что при исследовании фильтрации воды через песок с крупностью зерен $d_{п}=0,02$ см, плотностью 2,65 и пористостью 50% экспериментально определено $Re \approx 0,1$ [45]. Такая разница в численной оценке Re вполне реальна, так как в цементном геле диаметры поровых каналов во много раз меньше, чем в мелкозернистом песке. Закономерности фильтрации жидкости из цементного геля, обусловленные воздействием внешнего давления, могут быть использованы при описании процессов деформации бетонной смеси, например в процессе центрифугирования, вакуумирования и вообще во всех тех случаях, когда уплотнение смесей сопровождается вытеснением (отжатием) жидкости, содержащейся в цементном геле.

3.5. ФОРМУЕМОСТЬ И УПЛОТНЯЕМОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Формуемость цементного геля (среды, придающей бетонной смеси это свойство) неотделима от конкретных условий деформации смеси, т. е. способа и режима ее обработки. Без учета этих условий понятие формуемости не имеет физического смысла [99]. Для того чтобы выделить понятие формуемости из ряда других понятий, близких ему по смыслу и часто применяемых вместо него, рассмотрим их дифференцированно.

Под пластичностью структурированного геля следует подразумевать его способность претерпевать значительные необратимые деформации сдвига без разрыва сплошности. Показателем пластичности могут служить модуль сдвига и коэффициент внутреннего трения, так как в процессе релаксации при сдвиге сил взаимодействия между частицами твердой фазы, по существу, и проявляется пластическая деформация.

Консистенция характеризует состояние системы, определяемое совокупностью всех сил внутреннего сцепления (адсорбционных и капиллярных, а также сил трения). Консистенция может изменяться в зависимости от соотношения этих сил. При данной консистенции взаиморасположение и форма частиц твердой фазы, а также количественное и качественное соотношения составляющих ее фаз (воздух, жидкая фаза различной вязкости и твердая дисперсная фаза) вполне определены в объеме структурированной системы, поэтому изменение какого-либо из названных факторов способствует изменению консистенции цементного геля.

Показателем консистенции может служить, как это было ранее отмечено, сцепление, т. е. предельное напряжение сдвига. В связи с этим консистенцию нужно определять одним и тем же методом при одинаковой степени предварительного уплотнения цементного геля, так как консистенция его может изменяться в зависимости от упомянутых факторов. Таким образом, консистенция является условным понятием, характеризующим состояние сил внутреннего взаимодействия частиц твердой фазы в конкретных условиях.

Способность цементного геля пластически деформироваться нельзя рассматривать в отрыве от его консистенции. Функциональную связь между этими двумя по-

казателями можно выразить через коэффициент относительной текучести [4]:

$$I_e = \frac{\omega_x - \omega_{оп}}{\omega_{п} - \omega_{оп}} = \frac{\omega_x - \omega_{оп}}{I_p}, \quad (3.71)$$

где I_p — число пластичности.

Подставляя в (3.71) $\omega_x = X \cdot K_{н.г}$; $\omega_{оп} = 0,876 K_{н.г}$; $\omega_{п} = 1,65 K_{н.г}$ и $I_p = 1,65 K_{н.г} - 0,876 K_{н.г} = 0,774 K_{н.г}$, будем иметь

$$I_e = \frac{X - 0,876}{0,774}. \quad (3.72)$$

В частных случаях при $X = 0,876$ $I_e = 0$ и при $X = 1,65$ $I_e = 1$. Следовательно, изменение консистенции цементного геля определяется условием

$$0 \leq I_e \leq 1. \quad (3.73)$$

При $I_e = 0$ цементный гель представляет собой массу, состоящую в основном из несвязанных между собой микро- и макрокомочков (флокул), а при $I_e = 1$ — систему, близкую по своим реологическим свойствам к вязким (бесструктурным) жидкостям.

Пластические свойства цементного геля косвенным образом можно оценить по осадке цементного геля после снятия усеченного конуса, в котором он помещался (рис. 3.18).

Если цементный гель при разных значениях X одинаково уплотнить, тогда после снятия конуса высотой H величину осадки $O.K_{г}$ можно выразить зависимостью

$$O.K_{г} = \frac{2}{3} \frac{H \gamma_{г}}{\rho_{в}} \frac{X - 0,876}{0,774} \text{ см},$$

или

$$O.K_{г} = \frac{2}{3} H \gamma_{г} I_e. \quad (3.74)$$

В формуле (3.74) множитель $\frac{2}{3} H \gamma_{г}$ соответствует «гидростатическому» давлению, обусловленному собственной массой цементного геля, под влиянием которой он расплывается (пластически деформируется) без нарушения сплошности. При прочих равных условиях пластическая деформация зависит от консистенции цементного геля.

Пластичность и консистенция, каждая порознь взятые и в совокупности, еще не определяют формуемости

цементного геля. Последняя в общем случае неотделима от уплотняемости, которая связана с удалением свободной жидкости и воздуха из цементного геля, переориентацией частиц твердой фазы и изменением распределения жидкости в объеме цементного геля.

Под формуемостью цементного геля следует подразумевать способность его принимать любую заданную форму в условиях деформации сжатия со сдвигом без нарушения сплошности и образования структурных дефектов. Чем выше деформативная способность цементного геля при указанных условиях, тем лучше его формуемость.

В отличие от сплошных тел, энергия деформации дисперсных систем накапливается в виде поверхностной энергии, рассеивание которой сопровождается переориентацией частиц твердой фазы и перемещением жидкой фазы из менее напряженных областей к более напряженным. При одновременной деформации сжатия и сдвига происходят следующие явления: к поверхностям, где возникают максимальные усилия сдвига, поступает жидкость со взвешенными в ней частицами твердой фазы (гипса, извести, клинкерных минералов, минеральных добавок, гидратированных новообразований). Ориентируясь в направлении силового поля, твердые частицы, выносимые жидкостью, встречая на своем пути преграды, образуют включения в виде очаговых микрогелевых прослоек. Это явление сопровождается также дифференциацией в цементном геле частиц твердой фазы по крупности. В результате создается неоднородная структура цементного геля, и при прочих равных условиях она тем значительнее, чем больше воды затворения и выше внешнее давление, передаваемое на цементный гель.

По известным причинам, (речь о которых будет в главе 4) сопротивление сдвигу микрогелевых включений меньше, чем остальной массы цементного геля. В связи

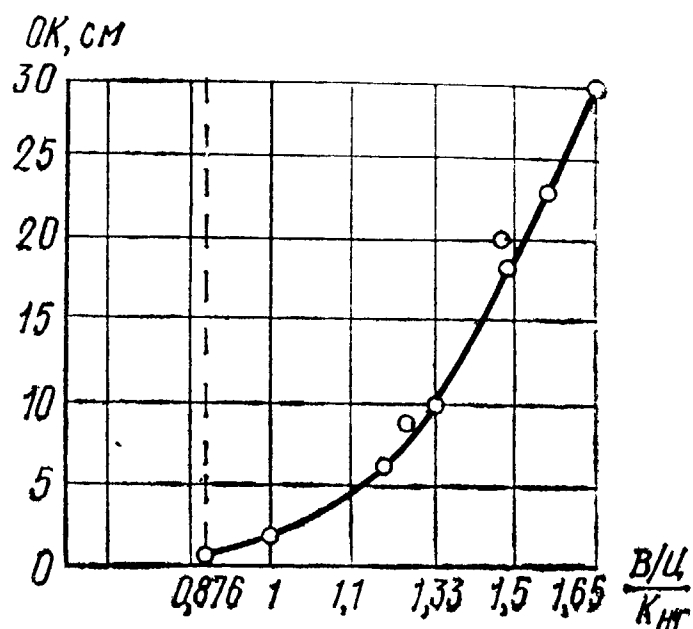


Рис. 3.18. Зависимость осадки конуса цементного геля от значений X

с этим они снижают его структурную прочность, характеризуемую предельным напряжением сдвига, так как разрушение сплошности происходит в первую очередь по ослабленным местам.

Образование указанных дефектов придает цементному гелю свойство псевдопластичности, характеризующееся тем, что отдельные объемы с менее прочными структурными связями перемещаются более свободно относительно друг друга в направлении усилия сдвига. Таким образом, в цементном геле создаются как бы линейные дефекты, которые можно квалифицировать как дислокации структуры (рис. 3.19).

Скорость образования линейной дислокации зависит от величины и направления внешнего давления, количества свободной жидкости в цементном геле и скорости фильтрации. Как это было показано, поровая жидкость способна достаточно интенсивно перемещаться под действием гидростатического давления. Особенно быстро образуются дислокации в цементном геле при $X > 1$, а при $X = 0,876$ и 1 они слабо выражены, так как связанная жидкость, являясь аномально вязкой, перемещается медленно. Это позволяет цементный гель оптимального

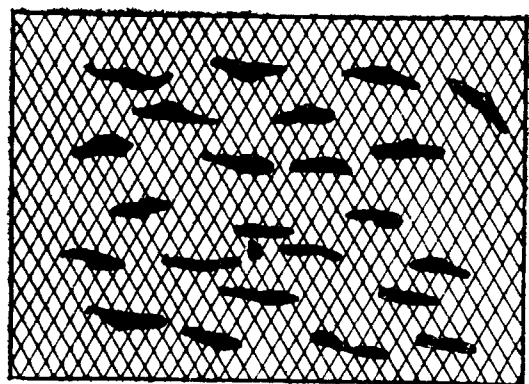


Рис. 3.19. Вид дислокационных дефектов после уплотнения цементного геля

водосодержания — $K_{оп}$ формировать при больших нормальных давлениях, не опасаясь образования дефектов структуры и нарушения ее сплошности.

Дислокации могут образовываться при всех способах уплотняющего воздействия на цементный гель, если величина внешнего давления не координируется содержанием воды в геле. Так, например, при транспортировании цементного геля под давлением по трубе к наружной

поверхности ядра потока отжимается жидкость со взвешенными в ней высокодисперсными фракциями твердой фазы.

Скапливаясь и ориентируясь вдоль силового поля (в направлении движения), они создают подвижный пограничный слой, толщина и скорость образования которого зависят от количества жидкой фазы в цементном геле, дисперсности цемента и давления в зоне, прилегающей

к внутренней поверхности трубы. Образование так называемых дислокационных дефектов может быть наглядно иллюстрировано на примере центрифугирования цементного геля [7]. Под влиянием гидростатического давления, возникающего от центробежной силы, жидкость с определенной скоростью перемещается по радиально направленным (к оси вращения) фильтрационным каналам, увлекает высокодисперсные фракции цемента и добавки, введенные в него, и выносит их в виде шлама на внутреннюю поверхность изделия. Однако на участках фильтрационных каналов, где встречаются значительные сопротивления движению жидкости, некоторые количества взвешенных в ней высокодисперсных частиц оседают, а остальные выносятся вместе с жидкостью из цементного геля.

В рассмотренном случае к дислокационным дефектам следует отнести не только полости, в которых заключены шламовые отложения, но и направленные фильтрационные протоки, сильно ослабляющие структуру и повышающие проницаемость цементного камня. Аналогичные явления происходят при вакуумировании цементного геля, при котором в нем образуются направленные фильтрационные каналы и дислокационные дефекты.

При вибрировании с резонансной частотой возбуждаются собственные колебания частиц твердой фазы, приводящие к разжижению цементного геля и перераспределению в нем жидкости. Естественно, что при этих явлениях в вязкопластическом цементном геле возникает турбулентный гидродинамический процесс, который под влиянием волнового давления сопровождается вытеснением некоторого объема жидкости со взвешенными в нем высокодисперсными (преимущественно) коллоидными фракциями. В зависимости от динамических параметров (главным образом от частоты вибрации) и содержания капиллярной жидкости объем взвеси в цементном геле может быть различным.

После окончания вибрационной обработки в цементном геле возникают более прочные вторичные структурные связи, однако одновременно с этим в нем образуются шламодержащие полости (дефекты), равномерно распределенные в объеме, которые снижают эффективность виброуплотнения и тем значительнее, чем больше воды затворения в цементном геле.

При прочих равных условиях объем и концентрация дислокационных дефектов в структуре цементного геля

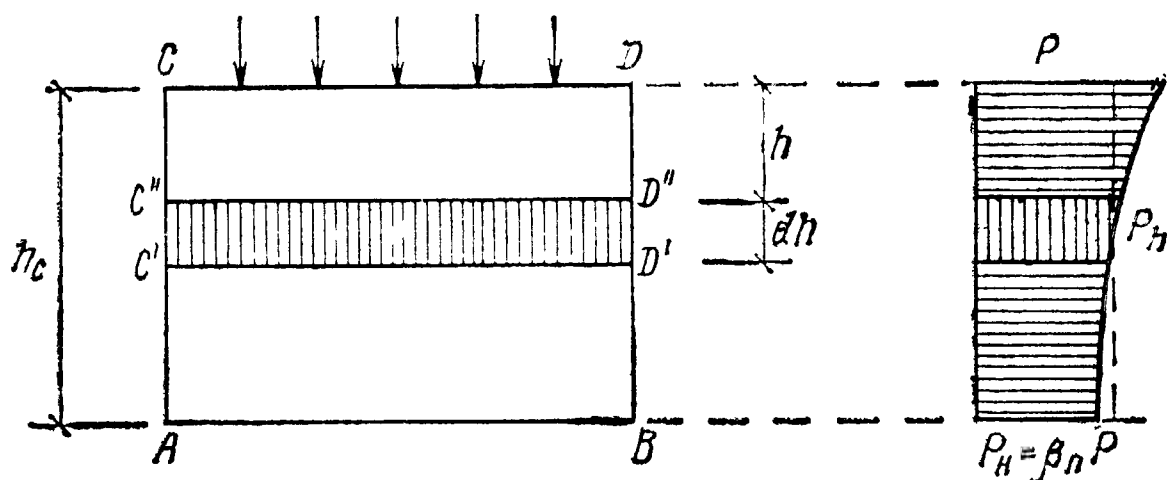


Рис. 3.20. Схема послойного уплотнения цементного геля

зависят также от продолжительности действия нормального прессующего давления, т. е. от времени t_{ϕ} , в течение которого происходит фильтрация.

В дифференциальной форме линейный закон фильтрации несжимаемой жидкости через капиллярно-порую среду выражается зависимостью*

$$W_{\text{ср}} = - \frac{K_{\phi}}{\rho_{\text{ж}}} \frac{dP}{dh}, \quad (3.75)^*$$

где K_{ϕ} — коэффициент фильтрации Дарси, см/с; h — длина пути фильтрации.

Коль скоро направление фильтрационного потока и давление совпадают, уравнение (3.75) может быть записано со знаком плюс. Допустим, что за время t жидкость начала отжиматься из слоя $ABCC'D'$ толщиной h (рис. 3.20). Обозначим через F площадь сечения выделенного элемента перпендикулярную направлению фильтрационного потока; тогда, согласно закону Дарси, фильтрационный расход жидкости при $\rho_{\text{ж}} = 1$ г/см³ определится из следующего уравнения:

$$Q_{\phi} = W_{\text{ср}} F = K_{\phi} F \frac{dP}{dh}. \quad (3.76)$$

Зная характер изменения давления по толщине слоя $P_h = Pf[h]$ после интегрирования в соответствующих пределах, получим:

$$Q_{\phi} \int_0^h dh = K_{\phi} \int_{P_h}^P dP; \quad (3.77)$$

$$Q_{\phi} = K_{\phi} \frac{P - P_h}{h} F. \quad (3.78)$$

* Знак минус в формуле (3.75) показывает, что направление скорости фильтрации противоположно направлению увеличения давления.

За время dt слой $C'D'C''D''$ высотой dh вовлечется в гидродинамический фильтрационный процесс, сопровождающийся одновременной деформацией сжатия и сдвига. При этом объем вытесненной из слоя жидкости будет равен

$$v_{\text{ж}} = m_{\text{э}} F dh,$$

где $m_{\text{э}}$ — эффективная пористость цементного геля, соответствующая объему эффективных пор, из которых отжимается жидкость; $F dh$ — объем уплотненного слоя.

Поскольку расход жидкости $Q_{\text{ф}}$ за время dt соответствует объему $v_{\text{ж}}$, можно написать следующее равенство:

$$m_{\text{э}} F dh = Q_{\text{ф}} dt. \quad (3.79)$$

Подставляя в (3.79) значение $Q_{\text{ф}}$ из (3.78), получим

$$dt = \frac{m_{\text{э}} h dh}{K_{\text{ф}} (P - P_h)}. \quad (3.80)$$

Время $t_{\text{ф}}$, необходимое для вовлечения всей толщи $h_{\text{с}}$ в фильтрационный процесс, определяется при условии, что давление изменяется от P до $\beta_h P$, где $\beta_h < 1$.

$$\int_0^{t_{\text{ф}}} dt = \frac{m_{\text{э}}}{K_{\text{ф}} P (1 - \beta_h)} \int_0^{h_{\text{с}}} h dh.$$

После взятия интеграла получим:

$$t_{\text{ф}} = \frac{m_{\text{э}} h_{\text{с}}^2}{2 K_{\text{ф}} P (1 - \beta_h)}. \quad (3.81)$$

Объем жидкости, отжимаемой из цементного геля за время $t_{\text{ф}}$, зависит от приложенного давления, в связи с чем $m_{\text{э}}$ необходимо определять как разность между начальной $m_{\text{нач}}$ и остаточной $m_{\text{ост}}$ пористостью, т. е. $m_{\text{э}} = m_{\text{нач}} - m_{\text{ост}}$, где $m_{\text{ост}}$ может быть рассчитана при данном P по формулам (3.25) и (3.12). Внося значение для $m_{\text{э}}$ в зависимость (3.81), получим окончательно

$$t_{\text{ф}} = \frac{(m_{\text{нач}} - m_{\text{ост}}) h_{\text{с}}^2}{2 K_{\text{ф}} (1 - \beta_h) P}. \quad (3.82)$$

Для дисперсных сред, пористость которых не изменяется в процессе фильтрации жидкостей и газов, $K_{\text{ф}}$ выражается формулой, например, следующего вида:

$$K_{\text{ф}} = \frac{\rho_{\text{ж}} m^3 d_{\text{к}}}{120 \mu (1 - m)}.$$

При уплотнении цементного геля (равно и бетонной смеси) пористость его изменяется в зависимости от величины приложенного давления, т. е. K_{ϕ} является в свою очередь функцией от P .

В вязкопластическом состоянии изменение пространственной упаковки частиц твердой фазы и перераспределение жидкой фазы сопровождается также вытеснением ее из цементного геля. Этот процесс приводит к образованию дефектов, разобщающих сплошность сил взаимодействия в структуре цементного геля. Количество (объем) и характер распределения дефектов возрастают с увеличением дисперсности частиц, объема капиллярной жидкости и толщины формуемого слоя цементного геля.

Объем дислокационных дефектов может быть снижен, если величина внешнего давления будет подобрана в соответствии с консистенцией цементного геля (содержанием в нем поровой жидкости). Критерием, определяющим соответствие между указанными двумя параметрами, может служить скорость ламинарной фильтрации, максимальное (предельное) значение которой регламентируется числом Рейнольдса. Основная формула скорости ламинарной фильтрации имеет вид

$$W_{кр} = K/\mu P_{кр}/h_c.$$

Принимая во внимание, что $K = (\mu K_{\phi})/\rho_{ж}$ (где K — теоретическая проницаемость в см^2) и $\rho_{ж} = 0,001 \text{ кг/см}^3$, а также учитывая зависимость (3.70), запишем условие:

$$K_{\phi}/0,001 P_{кр}/h_c \leq \text{Re}/v,$$

откуда

$$P_{кр} \leq (W_{кр} h_c)/1000 K_{\phi}.$$

Подставляя вместо $W_{кр}$ его среднее значение $0,2 \text{ см/с}$, будем иметь

$$P_{кр} \leq h_c/5000 K_{\phi}. \quad (3.83)$$

Из формулы (3.83) следует, что критическое давление $P_{кр}$, при котором могут образоваться (ослабляющие структуру цементного геля) локальные дислокационные дефекты, возрастает с утолщением формуемого слоя h_c и уменьшением коэффициента фильтрации K_{ϕ} . Например: при $h_c = 5 \text{ см}$ и $K_{\phi} = 0,00063 \text{ см/с}$ ($X \approx 1,4$) $P_{кр} \approx \approx 0,16 \text{ МПа}$, а при $K_{\phi} = 0,00005 \text{ см/с}$ ($X = 0,876$) $P_{кр} = 2 \text{ МПа}$.

Условие (3.83), служащее в какой-то мере критерием для оценки формуемости цементного геля, может иметь практическое значение в диапазоне X от 1 до 1,3, так как при больших его значениях под влиянием слабых механических воздействий в цементном геле возникают значительные скорости фильтрации жидкости, при которых она во взвешенном состоянии способна переносить высокодисперсные фракции твердой фазы. Поэтому понятие «формуемость» может быть применено к цементному гелю, а равно и к бетонной смеси, если в процессе придания ему заданной формы не происходит перераспределения и отжатия жидкой фазы. Способность цементного геля принимать заданную геометрическую форму можно косвенным образом оценить по пластической деформации (например, по осадке конуса или расплыву), зависящей также от его консистенции, т. е. от концентрации частиц твердой фазы и сил внутреннего взаимодействия между ними. Однако при оценке пластических свойств цементного геля однородность и сплошность его структуры (структурная плотность) не выявляются. Для большей информации о плотности структуры цементного геля представляется целесообразным ввести дополнительный параметр, характеризующий уплотняемость цементного геля, которую можно оценить по коэффициенту относительной уплотняемости:

$$D_{\Gamma} = (\epsilon_{\Gamma.0} - \epsilon_{\Gamma}) / (\epsilon_{\Gamma.0} - C), \quad (3.84)$$

где ϵ_{Γ} — коэффициент пористости, соответствующий (после уплотнения) значению $X_{ост}$.

При $P \leq 0,065$ МПа под коэффициентом пористости C следует подразумевать его значение $\epsilon_{\Gamma.н}$, а при больших нормальных давлениях $C = 0,133$. Если цементный гель при данном нормальном давлении не уплотняем, то $\epsilon_{\Gamma.0} = \epsilon_{\Gamma}$ и $D_{\Gamma} = 0$, а при абсолютном уплотнении, т. е. при $\epsilon_{\Gamma} = \epsilon_{\Gamma.н}$ или $\epsilon_{\Gamma} = C$, коэффициент $D_{\Gamma} = 1$. В общем случае относительная уплотняемость цементного геля может быть выражена условием

$$0 \leq D_{\Gamma} \leq 1.$$

Таким образом, формоизменение цементного геля в общем случае характеризуется двумя взаимосвязанными процессами: формуемостью и уплотняемостью.

МЕХАНИЗМ КОАГУЛЯЦИОННОГО УПРОЧЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

4.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВОЗНИКНОВЕНИИ НОВОЙ ФАЗЫ

В результате взаимодействия воды с поверхностью реального твердого тела возникают процессы, ведущие к его полному или частичному растворению. Это явление зависит прежде всего от структуры растворимого вещества, природы (свойств) растворителя и температуры.

Минералы портландцемента имеют преимущественно ионную кристаллическую структуру, в связи с чем рассмотрим механизм растворения кристалла, в узлах ячеек которого находятся поочередно расположенные ионы соответствующих химических элементов. В кристаллах такого типа разноименно заряженные ионы связаны друг с другом силами электростатического притяжения, и работа, необходимая для нарушения этих связей, измеряется энергией кристаллической решетки. Последняя не одинакова для различных минералов и зависит от радиуса и заряда ионов, расстояния между ними, характера (геометрического строения) решетки и др.

Для растворения минералов цемента необходимо преодолеть силы, действующие в кристаллической решетке, т. е. надо разрушить кристаллическую структуру, поэтому растворимость находится в обратной зависимости от энергии, аккумулированной в кристаллической решетке, т. е. от химического потенциала минерала. При диссоциации минералов портландцемента энергии решетки противостоит энергия гидратации, зависящая от сил, действующих между полярными молекулами воды и ионами минералов твердой фазы. При соприкосновении воды с поверхностью минерала, ионы, составляющие его кристаллическую решетку, притягиваются противоположно заряженными частицами молекул воды. При погружении в воду кристалла какой-либо соли, например NaCl , катион будет притягиваться отрицательно заряженной частью диполя молекулы воды (атомом кислорода), а ион (анион) — положительно заряженными атомами водорода (рис. 4.1).

Если при этом энергия гидратации будет достаточно велика по сравнению с энергией кристаллической ре-

шетки, то ионы поверхностного слоя окажутся оторванными от нее и перейдут в раствор. Здесь ионы будут разобщены молекулами воды, которые их окружают, ориентируясь своими противоположными по заряду частями и образуя так называемую гидратную оболочку, которая очень устойчива. В процессе кристаллизации солей из пересыщенного ионного раствора часть ее сохраняется даже в твердом состоянии (кристаллизационная вода). Примером могут служить соединения: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также кристаллогидраты портландцемента. Кристаллизационная вода

испаряется только при высоких температурах: у гипса — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дегидратация наступает при 473 К, а у других минералов — при более высоких температурах (573—773) К. В количественном отношении ослабление связи между ионами в растворе определяется законом Кулона.

Из-за большой диэлектрической постоянной воды, равной 81, и ослабленной в силу этого связи между поверхностными ионами минерала (растворяемого вещества) последние легко отрываются от кристалла. При взаимодействии ионного кристалла с водой происходят два процесса: переход ионов из твердого тела в раствор (растворение) и объединение ионов в растворе в кристаллы. Скорость первого процесса прямо пропорциональна величине поверхности кристалла, а скорость второго — определяется непосредственно концентрацией ионов в растворе. По мере его насыщения ионами, оторвавшимися от кристалла, определенное количество молекул воды расходуется на образование гидратных оболочек вокруг ионов, а поэтому растворение минерала, или диссоциация его на ионы, замедляется. Вместе с ростом концентрации раствора ускоряется обратный процесс, связанный с ассоциацией ионов в кристаллы. Когда оба процесса начинают протекать с одинаковой скоростью, наступает энергетическое равновесие, при котором минерал практически перестает растворяться.

Если переходящие в раствор ионы не удаляются из его слоя (прилегающего к поверхности кристалла), рас-

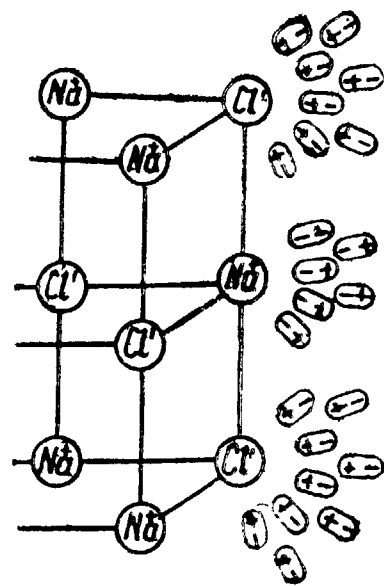


Рис. 4.1. Разрушение ионной решетки кристалла NaCl молекулами воды

творение сильно замедляется. Поскольку диполи в смежных слоях воды могут притягивать перешедшие в раствор ионы, то они будут находиться в движении. Вследствие этого произойдет перераспределение ионов из мест с большей концентрацией в места с меньшей концентрацией, и растворение будет продолжаться. Диффузия происходит медленно; скорость растворения можно увеличить в случае периодической смены (обновления) растворителя или же при искусственном механическом перемешивании. Активизация растворения после достижения раствором состояния насыщения происходит при повышении температуры, так как в этом случае возрастает уровень колебательного движения атомов в кристаллической решетке, способствующего ослаблению в ней ионных связей. Это облегчает разрушение диполями воды кристаллической решетки и в результате ускоряется растворимость минерала (вещества).

Увеличение растворимости с повышением температуры наблюдается почти у всех твердых тел. Исключение составляет небольшое число веществ, растворимость которых в интервале температур между 313 и 373 К уменьшается. Например, это свойственно CaSO_4 ; $\text{NaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что объясняется разным содержанием кристаллизационной воды в образующихся осадках.

При температурах выше 373 К растворимость большинства солей, подобно гипсу, уменьшается. При медленном охлаждении насыщенного раствора из него может выпадать осадок в виде кристаллов, а в другом случае некоторые вещества образуются при охлаждении пересыщенного раствора с большим содержанием новообразований. Такой раствор неустойчив и из него при встряхивании или введении электролитов быстро выделяется избыток продуктов растворения.

В разведенных ионных растворах диссоциация протекает полностью. Однако с увеличением концентрации при сближении ионов некоторая часть их может вновь образовать молекулы; такие системы называются сильными электролитами. В растворе могут находиться также и неэлектролиты, которые из-за гидратной оболочки не диссоциируют на ионы. Если только часть молекул подвергается диссоциации, то полученный раствор будет слабым электролитом, степень диссоциации которого определяется отношением диссоциированных к общему числу растворенных молекул (в %). При уменьшении

концентрации электролитов степень диссоциации, выраженная указанным отношением, возрастает.

Если среди пространственно ориентированных молекул воды находятся ионы, создающие силовые поля, кристаллическое строение воды будет нарушаться. Следовательно, процесс растворения выражается не только физическим актом разъединения частиц, составляющих кристаллическую решетку вещества. Образование раствора сопровождается также кардинальным изменением структуры воды, зависящим от химического состава вещества (его химического потенциала), температуры и внутренних силовых полей между ассоциированными ионными кристаллами.

Трансформация цементного геля в реальное твердое тело обуславливается образованием новых фаз (кристаллогидратных комплексов) в результате взаимодействия ионов и молекул растворимого вещества и растворителя. Этот сложный процесс состоит из нескольких стадий; он начинается с образования пересыщенных ионных растворов, в которых затем возникают кристаллические зародыши (центры кристаллизации).

Как известно, ненасыщенные и насыщенные растворы находятся в устойчивом состоянии; в отличие от них, пересыщенные растворы нестабильны. Однако в ряде случаев в них, так же как и при устойчивых формах, может в течение определенного времени, зависящего от степени отклонения концентрации раствора от равновесного состояния и природы составляющих его веществ (диссоциированных ионов минералов первичной твердой фазы), не происходить никаких изменений. Переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается кристаллизацией, непременное условие для которой — наличие пересыщенного раствора.

При концентрации вещества выше предельной растворы кристаллизуются мгновенно. Если же в пересыщенных растворах концентрация вещества ниже предельной, кристаллизации в них не происходит. Граница, разделяющая эти две области, называется границей метастабильности. Первая область пересыщенных растворов именуется лабильной, а вторая — нестабильной. Область на диаграмме состояний растворов (рис. 4.2), расположенная выше кривой aa' , соответствует лабильному состоянию, между кривыми aa' и cc' находится область метастабильных растворов, а ниже кривой cc — область

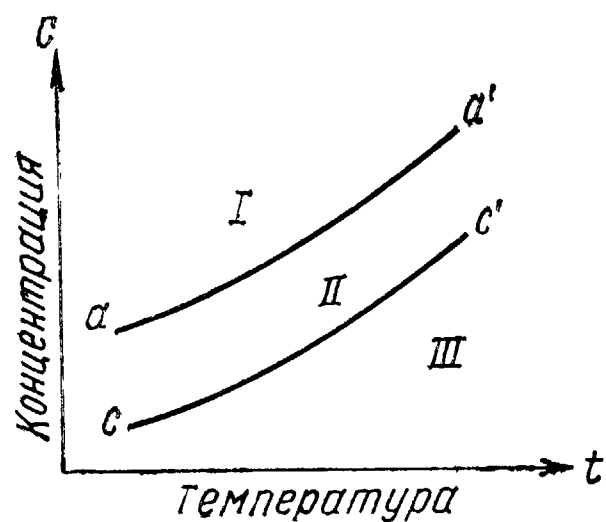


Рис. 4.2. Области состояния раствора при различном насыщении

I — область лабильных; *II* — метастабильных; *III* — стабильных (ненасыщенных) растворов

стабильных ненасыщенных растворов. Кривая aa' определяет границу метастабильности, а кривая cc' — растворимости.

Способность вещества образовывать пересыщенные растворы обуславливается силами электрического происхождения, однако представление о природе этих сил, определяющих пересыщение вообще и положение границы метастабильности, в частности, сформулировано лишь в общем виде.

Период кристаллизации, в течение которого концентрация ионного раствора не изменяется, называется индукционным (латентным или скрытым). Продолжительность этого периода зависит от степени пересыщения, природы кристаллизующегося вещества и растворителя, содержания в растворе различных примесей (твердых частиц), интенсивности физического воздействия и других факторов. Изучение периода индукции имеет важное значение для раскрытия механизма кристаллизации, природы отдельных ее стадий и определения некоторых физических величин, характеризующих свойства кристаллических образований. При исследовании индукционных периодов различных веществ ряд авторов высказал различные точки зрения. Одни придерживаются мнения, что на протяжении индукции превалирует процесс образования зародышей. Другие связывают этот период с агрегацией (коагуляцией) частиц до размеров, при которых происходит их седиментация. Предполагают, что в течение периода индукции идет образование мельчайших кристаллов, рост которых лимитируется диффузией.

При одном и том же пересыщении продолжительность индукционного периода существенно зависит от присутствия в растворе растворимых и нерастворимых примесей. Вторые способствуют увеличению периода индукции. Растворимые же примеси могут сокращать или удлинять период индукции при изменении степени раство-

римости кристаллизующейся соли из раствора, адсорбироваться на зародышах и маленьких кристалликах, а также входить в химическое взаимодействие с кристаллизующимся веществом, например при образовании комплексных соединений. Кроме того, большое влияние на индукционный период оказывает температура, с ростом которой его продолжительность уменьшается.

Длительность периода индукции можно изменить физическим воздействием на раствор, например путем механических (вибрационных) колебаний, интенсивного перемешивания, а также использования различных силовых полей и излучения. Ряд исследователей установил, что физические воздействия на ионные растворы способствуют возникновению центров кристаллизации, и в зависимости от степени насыщения интенсивность таких воздействий должна быть различной. В частности, было определено сильное действие лучей радия, электрического поля, магнитного поля и ультразвука на возникновение и развитие центров кристаллизации. Этот процесс существенно зависит также от концентрации раствора, наличия в нем примесей и др. [128].

Процессы, связанные с образованием центров кристаллизации, в указанных случаях не получили еще должного объяснения. Имеются попытки относить это за счет диффузии кристаллизующего вещества к месту образования зародыша, вывода его из зоны флуктуации, уменьшения флуктуации вообще и т. п. Зародышами обычно называют комплексы из минимального количества новообразований, способные самостоятельно существовать и служащие центрами кристаллизации новой фазы. Полагают, что зародышем может стать частица определенной минимальной (критической) величины, так как при меньшем размере она распадается на составные элементы. Одни исследователи считают зародыш мельчайшим кристаллом. Другие утверждают, что зародыш может вовсе не иметь кристаллической структуры; им может быть устойчивый комплекс ионов или молекул, способных к дальнейшему росту. Зародышем также может быть не только мельчайшая частица кристаллизующегося вещества, но и любая другая твердая частица, обладающая свойством адсорбировать на своей поверхности ионы или молекулы кристаллизующейся соли.

Как известно, образование зародышей происходит в гомогенной и гетерогенной средах. При этом рост крис-

таллов может быть обусловлен либо увеличением размеров соответствующих зародышей, либо срастанием отдельных кристалликов, т. е. увеличением объема новообразований. В гетерогенных системах механизм образования зародышей может быть самым разнообразным. Возникновение их в присутствии различных твердых частиц с развитой поверхностью происходит легче, так как необходимая для этого величина изменения свободной энергии в гетерогенных растворах ниже, чем в гомогенных.

По поводу возникновения зародышей в работе [83] высказывается предположение, что «сначала в результате столкновения двух молекул возникают мельчайшие структурные образования, которые объединяются с третьей молекулой, и т. д. Сначала могут образовываться короткие цепи или плоские мономолекулярные слои, и в конце концов строится структура решетки». Имеет ли зародыш сразу кристаллическую структуру или ему предшествуют молекулярные ассоциаты, зависит от конкретных условий протекания процесса. Полагают [128], что при значительных перемещениях чаще образуются кристаллические зародыши, а при малых вначале возникают молекулярные комплексы. В пользу такого предположения свидетельствует всевозрастающая вероятность одновременного столкновения большего количества частиц с ростом пересыщения раствора.

Большинство современных теорий фазовых превращений основано на представлениях, согласно которым изолированная система находится в устойчивом равновесии, если при любом сколь угодно малом изменении ее состояния (при постоянстве энергии системы) энтропия остается постоянной или уменьшается. Если же при указанном изменении состояния системы энтропия увеличивается, тогда ее устойчивость является относительной, а состояние нестабильным. Примером этого может служить пересыщенный ионный раствор, концентрация которого остается неизменной в течение некоторого времени. Переход же от нестабильного состояния к стабильному происходит при самопроизвольном уменьшении свободной энергии и затрате определенной работы на образование новой фазы. Такое кажущееся несоответствие термодинамическим закономерностям и представлениям о возникновении зародышей объясняется тем, что при этом изменение свободной энергии системы обусловле-

но как появлением самой фазы, так и образованием поверхности раздела фаз. Как следует из работы [98], с увеличением пересыщения раствора критический размер частиц и свободная энергия в процессе фазового превращения уменьшаются, в связи с чем облегчаются условия образования зародышей: чем выше пересыщение, тем все меньшие и меньшие зародыши оказываются способными к дальнейшему росту.

Анализ теорий кинетики возникновения зародышей и образования из них кристаллов показывает, что в целом они приводят к одним и тем же выводам. В теории, основанной на представлениях об элементарных процессах [98, 128], предполагается, что молекулы, атомы и ионы имеют кубическую форму и взаимодействие их обуславливается связями ближнего порядка. Соединяясь последовательно, частицы образуют сначала ряд, затем слой, и, наконец, куб. Составленный из множества частиц, куб постепенно увеличивается до размеров, соответствующих кристаллическому зародышу, который, продолжая расти, образует кристалл.

По теории флуктуации кристалл образуется в результате столкновения групп элементарных частиц. При этом условие возникновения центров кристаллизации определяется выражением

$$S = C_K e^{-\frac{A_K}{KT}}. \quad (4.1)$$

Если обозначить работу, затраченную на образование зародыша, через $\Delta F_{\max}$, то скорость его возникновения можно определить зависимостью

$$v_{0c} = C_K e^{-\frac{\Delta F_{\max}}{KT}}. \quad (4.2)$$

Согласно зависимости (4.2), скорость образования зародышей возрастает с увеличением температуры и уменьшением поверхностной энергии на границе раздела фаз.

При значительных пересыщениях из-за возрастающей вязкости раствора, препятствующей зарождению новой фазы, скорость ее образования в ряде случаев снижается. Для учета этого явления вводится еще один экспоненциальный член E_a , зависящий от вязкости раствора, и

уравнение скорости образования зародышей записывают в виде

$$v_{03} = C_K e^{-\frac{A_K + E_a}{KT}}. \quad (4.3)$$

Образование зародышей и их дальнейший рост следует рассматривать как взаимно связанные этапы одного и того же процесса формирования новой фазы. Если в пересыщенном растворе появились устойчивые зародыши, они начинают расти с определенной скоростью. В зависимости от условий кристаллизации скорость роста кристаллов может характеризоваться изменением во времени их линейных размеров, поверхности, объема и массы.

4.2. ИОННАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

В период коагуляционного структурообразования цементного геля физико-химические процессы обуславливаются гидратацией и гидролизом цементных частиц. При одновременном воздействии воды на различные цементные минералы [5] алюминаты значительно быстрее реагируют с ней, нежели 2CaOSiO_2 . При образовании $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ выделяется 123,9 кДж на моль вещества, а при гидратации же 3CaO — по меньшей мере 195,3 кДж на моль. Следовательно, в молекуле алюмината по отношению к воде запас свободной энергии составляет около 1829,1 кДж на моль. Естественно, что частица цемента, содержащая большое количество алюминатов, будет сравнительно быстрее распадаться на ионы. Двухкальциевый силикат при своем образовании выделяет 118,86 кДж на моль, а при полной гидратации — 130,2 кДж на моль, т. е. запас энергии у 2CaOSiO_2 не превышает 11,34 кДж на моль, поэтому гидратироваться он будет значительно медленнее.

Эти явления в определенной степени обуславливают наблюдающиеся отклонения от обычных адсорбционных закономерностей, когда количество жидкой фазы, адсорбированной частицами цемента, растет не пропорционально изменению его удельной поверхности. Сравнительно быстрый распад на ионы при взаимодействии с водой частиц, богатых алюминатными соединениями, ведет к резкому увеличению дисперсности адсорбента.

Причина избирательной адсорбции — наличие на поверхности частиц с ионной кристаллической структурой остаточных (нескомпенсированных зарядов). Вследствие большой диэлектрической проницаемости воды при взаимодействии диполей ее молекул с твердой фазой ослабляются силы связи между частицами минералов цемента и поверхностными ионами, которые легко диссоциируют, переходят в жидкую фазу и в зависимости от валентности располагаются на различных расстояниях от поверхности частиц. В результате нарушается взаимная компенсация зарядов и вокруг отдиссоциированных ионов и на поверхности минералов образуется адсорбционный и диффузный слой. При этом ионы, находящиеся в твердой фазе, притягивают противоионы жидкой фазы, облекаясь тем самым в гидратные оболочки. В процессе гидролиза минералов возрастает концентрация ионного раствора.

Отрицательно заряженные ионы, остающиеся при диссоциации на поверхности частицы, образуют по схеме Гельмгольца внутреннюю обкладку двойного электрического слоя. Отдиссоциированные ионы, несущие положительный заряд (так называемые компенсирующие ионы), составляют внешнюю обкладку этого слоя. Компенсирующие ионы притягиваются электрическими силами к отрицательно заряженной внутренней обкладке двойного слоя. В то же время они стремятся равномерно распределиться во всем объеме системы под влиянием теплового движения.

Часть компенсирующих ионов, непосредственно примыкающих к поверхности частицы, мало подвижна, так как она лежит в слое молекул воды, адсорбированных поверхностью. Ионы, находящиеся за этим адсорбированным слоем, образуют диффузный слой, плотность которого постепенно уменьшается по мере удаления от поверхности частицы. Катионы этого слоя легче вступают в реакцию обмена, чем катионы малоподвижного гельмгольцевского слоя, непосредственно примыкающего к поверхности частицы.

Концентрация катионов диффузного слоя, находящихся в кинетической зоне с окружающим раствором, убывает по мере удаления от поверхности частиц твердой фазы, становясь в итоге равной концентрации катионов в окружающем растворе. В связи с этим наибольшая плотность положительного заряда соответствует слою,

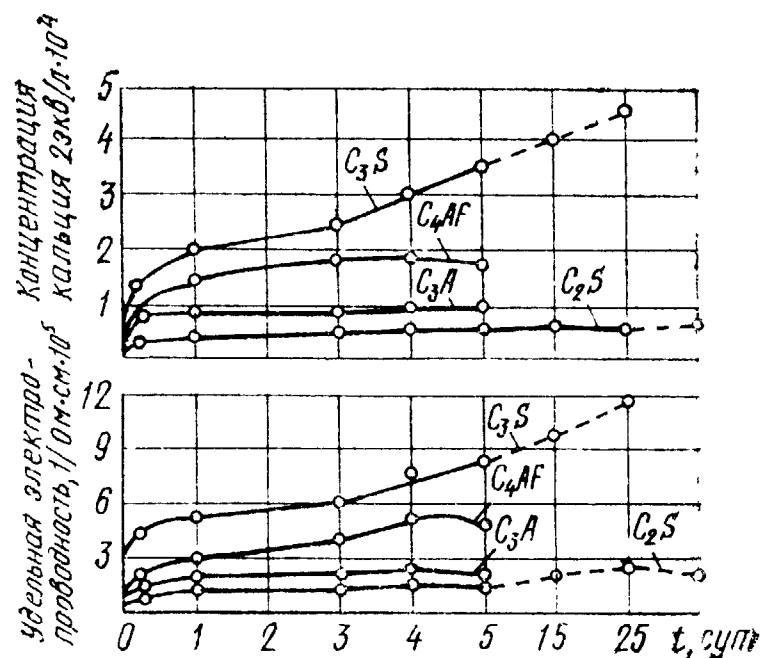
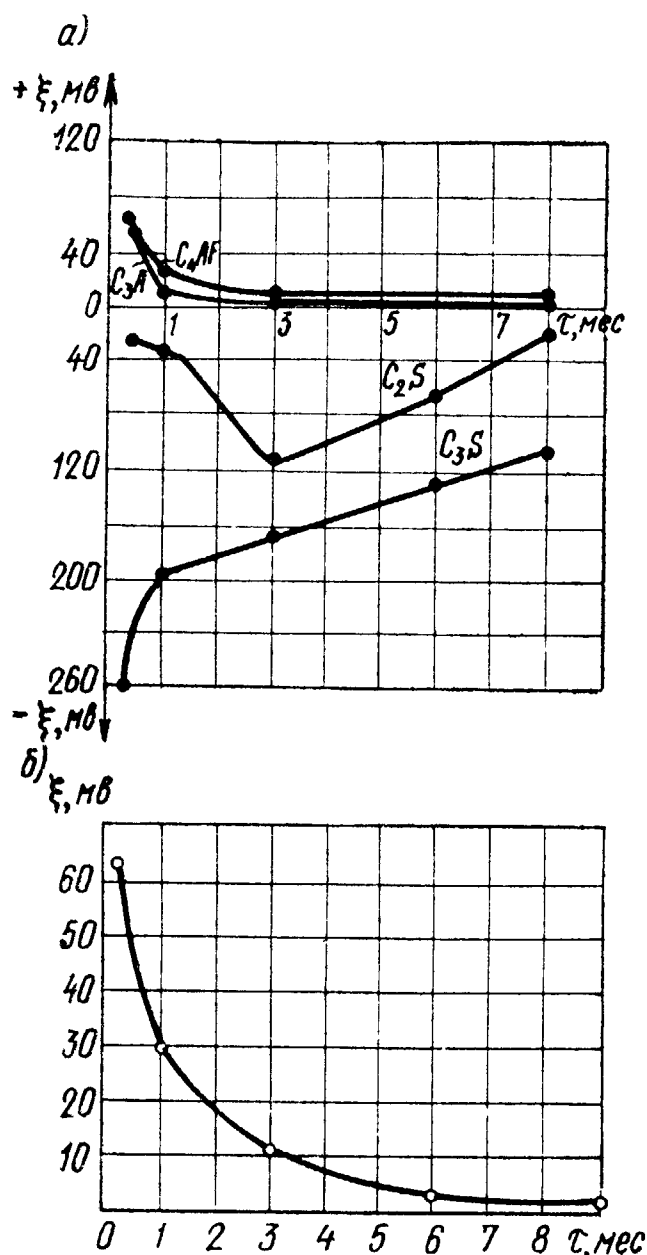


Рис. 4.4. Изменение удельной электропроводности при гидратации и гидролизе клинкерных минералов при 298 К

Рис. 4.3. Изменение величины и знака ζ -потенциала в процессе твердения цементного геля

а — кинетика ζ -потенциала минералов клинкера; б — влияние фазовых превращений на изменение ζ -потенциала

расположенному ближе других к поверхности частицы.

При исследовании изменения ζ -потенциала в упрочняющемся со временем цементном геле с учетом поверхностной проводимости были использованы клинкерные минералы: C_3A , C_4AF , C_3S , C_2S . Установлено [93], что гидросиликаты кальция, возникающие при гидратации C_3S и C_2S , имеют отрицательный заряд, а продукты гидратации C_3A и C_4A заряжены положительно. Гидроалюминаты характеризуются относительно меньшими абсолютными величинами ζ -потенциала, чем тоберморитоподобные гидросиликаты, образующиеся в виде коллоидных дисперсий (рис. 4.3, а).

В течение индукционного периода ζ -потенциал изменяется малоощутимо, а затем по мере образования кристаллогидратных комплексов, т. е. становления кристаллизационной структуры цементного камня, ζ -потенциал уменьшается. В более поздние сроки твердения, когда интенсивность фазовых превращений замедляется и поверхностные свойства кристаллогидратных структур

стабилизируются, ξ -потенциал приближается к своему постоянному значению (рис. 4.3, б).

Толщина двойного электрического слоя, а следовательно, и сольватной оболочки значительно влияют на объемные изменения цементного геля. В процессе образования пересыщенного ионного раствора развитые диффузные слои на частицах цемента сжимаются, и это сопровождается изменением ξ -потенциала. При сжатии диффузной части двойного электрического слоя частицы сближаются и происходит контракция объема упрочняющегося цементного геля, т. е. его контрактонная усадка.

Таким образом, частица вместе со слоями ионов на ее поверхности в целом электроотрицательна из-за равенства зарядов потенциал-определяющих и компенсирующих ионов. Понятие о знаке заряда и величине его относится только к частице без отдиссоциированных ионов или без диффузного слоя. Определенному распределению ионов различного знака на поверхности раздела твердой и жидкой фаз соответствует определенное распределение ξ -потенциала.

Образующийся ионный раствор в результате гидратации и гидролиза цементных минералов придает цементному гелю свойство проводить электрический ток. Основным компонентом, влияющим на электропроводность цементного геля, является гидрат окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это вещество мало растворимо, так как 0,17% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ делает раствор насыщенным. Вместе с тем $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является в определенной степени сильным электролитом, так как почти все его растворимые молекулы диссоциируют на ионы, поэтому с увеличением концентрации вещества в растворе до определенного предела возрастает концентрация свободных ионов.

Вместе с увеличением концентрации гидрата окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ электропроводность системы также растет и, как это показано в работе [162], она увеличивается до 5%-ной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$; дальнейшее повышение концентрации ведет к понижению электропроводности жидкой фазы цементного геля.

Исследования подтверждают [28], что в результате гидролиза C_3A и других минералов, входящих в состав портландцемента, происходит их диссоциация с последующим распадом на катионы и анионы. Анионами трехкальциевого алюмината являются $(\text{OH})^-$ и $\text{Al}(\text{OH})^-$.

Как это следует из рис. 4.4, диссоциация минералов C_4AF и C_3A на ионы завершается практически к 5-м суткам, минерала C_3S — продолжается в течение месяца, а C_2S — в течение более продолжительного времени. В связи с этим возрастает концентрация ионов кальция в жидкой фазе, способствующая увеличению ее удельной электропроводности при 298 К на определенной стадии формирования структуры цементного геля.

Модель электрической проводимости цементного геля можно представить в виде цепи, состоящей из негидратированных цементных ядер и жидкой фазы, заполняющей пространство между ними. Электропроводность цементного геля связана не только с соответствующими параметрами жидкой фазы; она зависит также от соотношения объемов твердой и жидкой фаз и строения капиллярно-порowych каналов (их длины, поперечного сечения и извилистости) в исследуемый период времени. Перечисленные факторы влияют на объемную электропроводимость γ_v .

Поверхность цементных частиц имеет отрицательный заряд, что обуславливает адсорбцию положительных ионов кальция и других отдиссоциированных минералов цемента. Вследствие такого перераспределения зарядов в диффузной оболочке сосредоточиваются в основном отрицательные ионы гидроксила. По мере удаления от поверхности твердых частиц суммы зарядов анионов и катионов постепенно выравниваются, а свободный раствор (в межзерновом пространстве) становится электрически нейтральным. Одновременно под действием электромолекулярных сил в растворе электролита перераспределяются ионы по концентрации: в непосредственной близости от поверхности частиц она значительно выше, чем в остальном объеме. При этом в пределах диффузных слоев сольватных оболочек концентрация катионов и анионов постепенно изменяется.

Предположим [10], что свободный раствор жидкой фазы насыщен только гидратом окиси кальция, концентрация которого составляет 1,3 г/л (соответственно $1,76 \cdot 10^{-5}$ г/моль). Для оценки концентрации такого раствора определим его ионную силу по формуле

$$\Gamma = 1/2 \sum C_i Z_i, \quad (4.4)$$

где C_i и Z_i — соответственно концентрация ионов одного типа в г-моль/л и их валентность.

Подставляя в (4.4) соответствующие значения, получим

$$\Gamma = \frac{1}{2} \cdot (0,0176 \cdot 1 \cdot 2^2 + 0,0176 \cdot 2 \cdot 1^2) = 0,053.$$

Судя по полученному результату, раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 0,0176 г-моль/л относится к разбавленным растворам, что дает право воспользоваться закономерностями, присущими сильным электролитам для разбавленных растворов. В связи с этим удельная электропроводность раствора электролита выражается уравнением

$$\chi_i = \alpha F_a C (u_0 + v_0), \quad (4.5)$$

где α — коэффициент диссоциации ионов; F_a — число Фарадея; u_0 и v_0 — соответственно истинная скорость движения катионов и анионов; C — концентрация раствора электролита.

Пользуясь законом Стокса, для движения ионов получим следующие выражения скорости движения катионов и анионов соответственно:

$$u_0 = f_k / (6\pi r_k \eta_c); \quad v_0 = f_a / (6\pi r_a \eta_c). \quad (4.6)$$

Подставляя эти значения u_0 и v_0 в (4.5), получим

$$\chi_i = (\alpha C F_a) / (6\pi \eta_c) (f_k / r_k + f_a / r_a), \quad (4.7)$$

где f — сила, действующая на ион; r — радиус иона; η_c — вязкость среды.

Концентрация электролита в свободном растворе равна постоянному числу в то время, как в диффузном слое сольватной оболочки концентрация — величина переменная и складывается из концентраций катионов и анионов в зависимости от электрического потенциала в рассматриваемой точке и составляет, по Больцману, соответственно (г-ион/мл):

$$\left. \begin{aligned} C_k &= C_{k,\infty} e^{-\frac{Z_k F_a \psi}{RT}} = C_\infty e^{-\frac{Z_k F_a \psi}{RT}}; \\ C_a &= C_{a,\infty} e^{\frac{Z_a F_a \psi}{RT}} = 2C_\infty e^{\frac{Z_a F_a \psi}{RT}}. \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

Суммарная концентрация положительных и отрицательных ионов в рассматриваемой точке жидкой фазы равна

$$C = C_k + C_a = C_\infty \left(e^{-\frac{Z_k F_a \psi}{RT}} + 2e^{\frac{Z_a F_a \psi}{RT}} \right) \quad (4.9)$$

Подставив (4.9) в (4.7), получим окончательное уравнение для удельной электропроводности раствора:

$$\chi_i = \frac{\alpha C_\infty F_a}{9\pi\eta_c} \left(\frac{f_k}{r_k} + \frac{f_a}{r_a} \right) \left(e^{-\frac{Z_k F_a}{RT} \psi} + 2e^{\frac{Z_a F_a}{RT} \psi} \right), \quad (4.10)$$

где C_∞ — концентрация раствора, г-моль/л; Z_k и Z_a — валентность катионов и анионов; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура раствора; ψ — электрический потенциал в рассматриваемой точке.

Наиболее неопределенной величиной в выражении (4.10) является вязкость раствора. Согласно закономерностям для сильных электролитов, насыщенный раствор малорастворимого вещества (каким является гидрат окиси кальция) имеет ничтожную вязкость, в связи с чем и подвижность ионов близка к максимальной. Для указанного случая удельная электропроводность выражается зависимостью

$$\chi_i = \frac{2}{3} C_\infty (U + V) \left(e^{-\frac{Z_k F_a}{RT} \psi} + 2e^{\frac{Z_a F_a}{RT} \psi} \right), \quad (4.11)$$

где $U = u_0 F_a$ и $V = v_0 F_a$ — подвижность ионов в бесконечно разбавленном растворе.

Допустим, что вязкость во всех точках диффузного слоя сольватной оболочки одинакова, а подвижность ионов — постоянная и максимальная, т. е. для подвижности ионов диффузного слоя принимаем те же значения, что и для свободного раствора в соответствии с (4.4). Таким образом, формулы (4.10) и (4.11) соответствуют удельной электропроводности жидкой фазы, включая сольватную оболочку вокруг частиц цемента.

Значительный интерес представляет вопрос о зависимости электропроводности диффузного слоя сольватной оболочки от его толщины. Зная закон изменения удельной электропроводности жидкой фазы (4.11), можно записать

$$\gamma_s = \iiint_z \chi_i dx dy dz. \quad (4.12)$$

Если принять, что $dx = dy = 1$, то (4.12) можно выразить в следующем виде:

$$\gamma_s = \int_0^z \chi_i dz; \quad (4.13)$$

подставив (4.11) в (4.13), получим

$$\gamma_s = \frac{2}{3} C_\infty (U+V) \int_0^z \left(e^{-\frac{Z_K F_a}{RT} \psi} + 2e^{\frac{Z_a F_a}{RT} \psi} \right) dz. \quad (4.14)$$

Интегрирование ведем по переменной ψ , и для определения функции $\nabla\psi$ воспользуемся уравнением Пуассона:

$$\nabla\psi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho, \quad (4.15)$$

где $\nabla\psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа.

Избыточная плотность заряда ионов ρ представляет собой сумму электрических зарядов катионов и анионов в единице объема раствора:

$$\rho = q_K + q_a. \quad (4.16)$$

В свою очередь, согласно распределению Больцмана:

$$\left. \begin{aligned} q_K &= C_{K,\infty} Z_K (+F_a) e^{-\frac{Z_K F_a}{RT} \psi}; \\ q_a &= C_{a,\infty} Z_a (-F_a) e^{\frac{Z_a F_a}{RT} \psi}. \end{aligned} \right\} \quad (4.17)$$

Принимая во внимание (4.8), (4.16) и (4.17), получим выражение для избыточной плотности электрического заряда ионов в единице объема жидкой фазы:

$$\rho = -2F_a C_\infty \left(e^{\frac{Z_a F_a}{RT} \psi} - e^{-\frac{Z_K F_a}{RT} \psi} \right). \quad (4.18)$$

Располагая систему координат над адсорбционным слоем на поверхности цементной частицы, получим, что в направлении плоскости, параллельной поверхности твердого тела, электрический потенциал изменяться не будет. Следовательно:

$$\partial^2 \psi / \partial x^2 = \partial^2 \psi / \partial y^2 = 0. \quad (4.19)$$

Коль скоро величина электрического потенциала изменяется только по оси, перпендикулярной к поверхности зерна, т.е. по оси z , то, учитывая (4.14), (4.18) и (4.19), получим уравнение Пуассона для рассматриваемого случая:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{8\pi}{\epsilon} F_a C \left(e^{\frac{Z_a F_a}{RT} \psi} - e^{-\frac{Z_K F_a}{RT} \psi} \right). \quad (4.20)$$

После преобразования и взятия интеграла, предположив, что $Z_a=1$ и $Z_k=2$, имеем

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = F_a \sqrt{\frac{24 \pi C_\infty}{\epsilon R T}} \psi. \quad (4.21)$$

Проинтегрировав (4.21) от ψ до ψ_0 и от 0 до z , где ψ_0 — электрический потенциал на поверхности цементной частицы, получим

$$z = \frac{1,15}{F_a} \sqrt{\frac{\epsilon R T}{6 \pi C_\infty}} \lg \frac{\psi_0}{\psi}. \quad (4.22)$$

Выражение (4.22) представляет собой функцию распределения электрического потенциала в диффузном слое сольватной оболочки в зависимости от расстояния от поверхности твердой фазы.

Чтобы найти функцию электропроводности диффузного слоя сольватной оболочки в зависимости от его толщины, определим из (4.21) значение dz через $d\psi$ и подставим его в (4.14):

$$\gamma_s = \frac{C_\infty}{3F_a} \sqrt{\frac{\epsilon R T}{6 \pi C_\infty}} (U + V) \int_{\psi}^{\psi_0} \frac{e^{-\frac{2F_a}{RT} \psi} + 2e^{\frac{F_a}{RT} \psi}}{\psi} d\psi. \quad (4.23)$$

После интегрирования и соответствующих преобразований получим искомую зависимость для электропроводности диффузных слоев сольватных оболочек в цементном геле (поверхностная электропроводимость) в функции от электрического потенциала ψ и максимального потенциала ψ_0 на поверхности цементной частицы:

$$\gamma_s = (U + V) \sqrt{\frac{\epsilon R T C_\infty}{6 \pi}} \left[\frac{2,3}{F_a} \lg \frac{\psi_0}{\psi} + \frac{F_a}{2R^2 T^2} (\psi_0^2 - \psi^2) \right]. \quad (4.24)$$

Для анализа полученных уравнений (4.9), (4.22) и (4.24) на рис. 4.5 изображены кривые изменения C , ψ и γ_s , построенные в соответствии с ними в зависимости от z^* при значении $\epsilon=81$ и $\psi_0=100$ мВ.

Рассматривая полученные графические зависимости можно заключить, что концентрация ионов в наиболее плотной части диффузного слоя во много раз выше,

* В функции расстояния от поверхности цементной частицы.

чем в свободном растворе. Наиболее активной зоной физико-химических превращений является диффузный слой цементной частицы, так как именно здесь, вследствие максимальной концентрации ионов, создаются наиболее благоприятные условия для образования кристаллогидратных комплексов.

Чем меньше свободной воды в цементном геле, тем точнее электропроводность будет отражать свойства гидратных оболочек, изменяющихся в связи с фазовыми превращениями, происходящими на поверхности цементных частиц в процессе упрочнения цементного геля. Таким образом, из приведенного следует, что изменение полной электрической проводимости жидкой фазы отражает кинетику физико-химических процессов, обуславливающих трансформацию цементного геля в камневидное состояние.

Необходимо отметить, что, согласно [62], активная поверхностная проводимость характерна и для адсорбционного слоя ионов, хотя подвижность их в нем во много раз меньше, чем в диффузном слое и свободном растворе. Однако теоретически вычислить подвижность ионов адсорбционного слоя или определить ее экспериментально для цементного геля представляет пока большую трудность. Несмотря на то, что в приведенном выше выводе принята во внимание проводимость только диффузного слоя, тем не менее следует предположить, что в этом процессе участвуют и ионы адсорбционного слоя.

4.3. КИНЕТИКА МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НОВЫХ ФАЗ В ЦЕМЕНТНОМ ГЕЛЕ

Электропроводность диффузного слоя сольватных оболочек зависит от концентрации и фазового состава ионов. Следовательно, по изменению электропроводно-

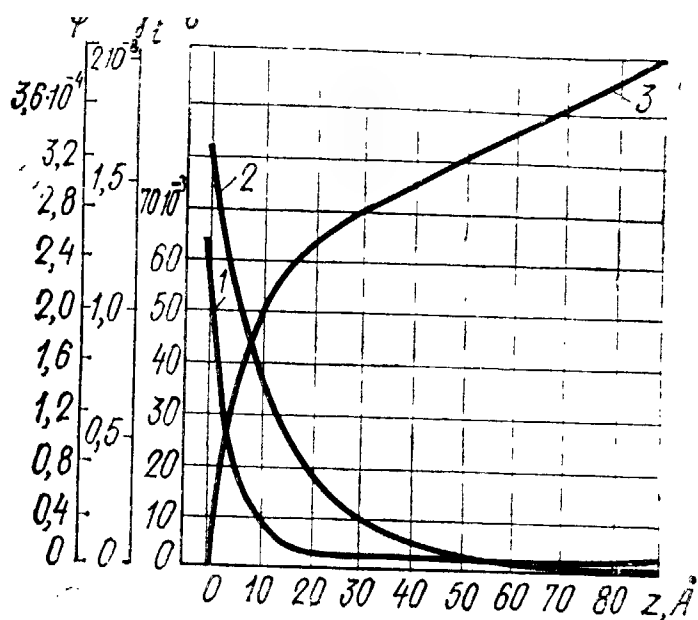


Рис. 4.5. Зависимость концентрации электролита C (1) электрического потенциала ψ (2) и электропроводности γ_i (3) от расстояния до поверхности твердой фазы

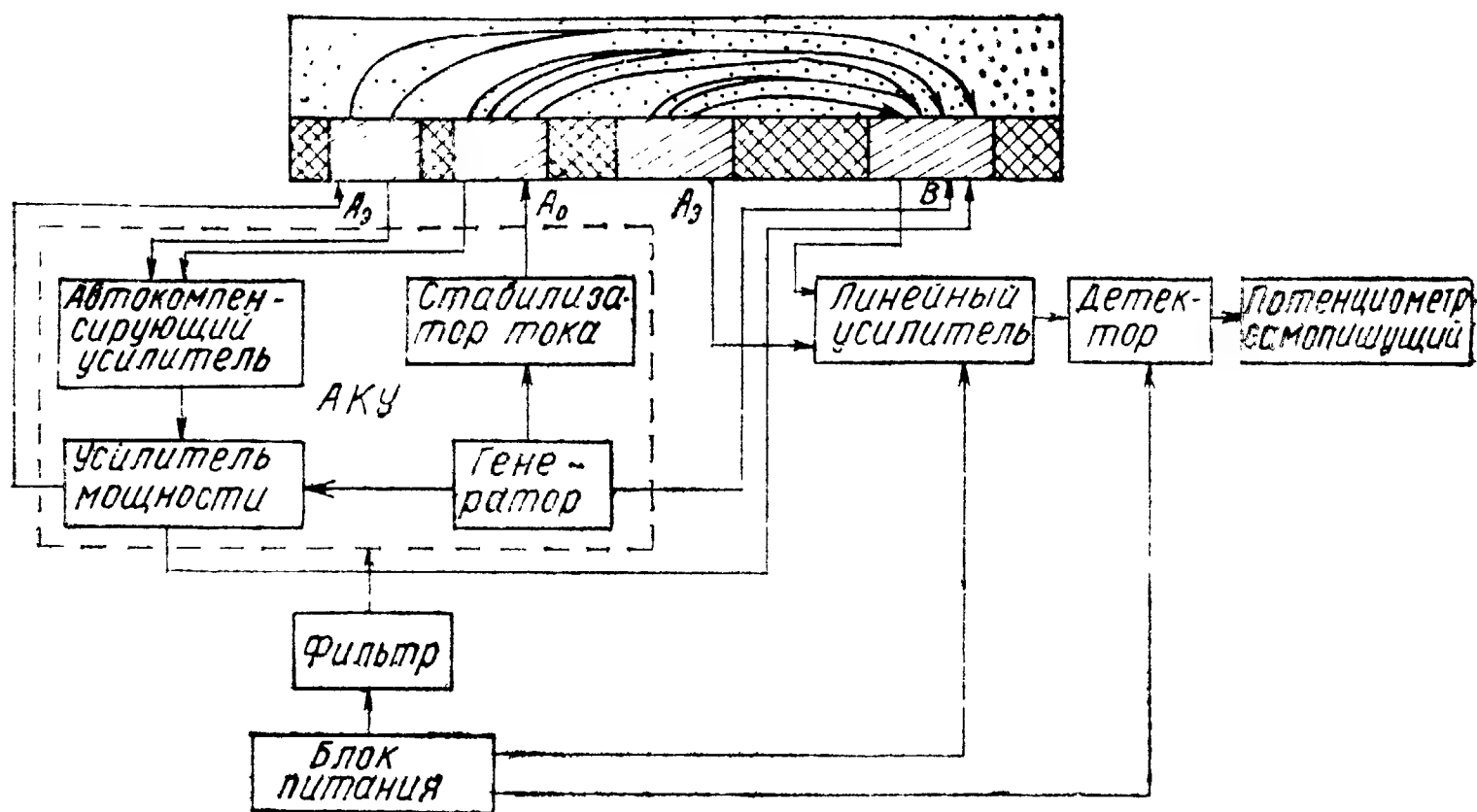


Рис. 4.6. Блок-схема установки для исследования кинетики электросопротивления цементного геля

сти цементного геля можно проследить кинетику физико-химических превращений, ведущих к образованию новых фаз.

Важное условие для контроля электропроводности цементного геля — поддержание постоянными градиентов тока при исследованиях. Для этого необходима специальная аппаратура, обеспечивающая измерение омического сопротивления при указанных условиях. Отсутствие такого условия не позволяет получить достоверные результаты из-за природной неоднородности среды, влияющей на перераспределение токовых силовых линий и на электрическое сопротивление. В этом случае нельзя будет судить о структуре цементного геля, так как суммарная величина измерительного тока изменяется не под влиянием физико-химических превращений, а вследствие изменения пути его прохождения.

Для предотвращения возможных искажений при измерении электрического сопротивления было использовано фокусирующее устройство АКУ*, которое поддерживает равномерное распределение электрического поля во всем объеме цементного геля (рис. 4.6). Обеспечивается это благодаря непрерывному автоматическому поддержанию разности потенциалов между электродами A_0 и

* Автокомпенсирующее устройство.

A_2 примерно равным нулю (2—3 мкВ) и фокусировке исследуемого тока в глубь цементного геля, предотвращающей растекание его по пути наименьшего электросопротивления. При помощи АКУ можно ограничить и стабилизировать измерительный ток с тем, чтобы он не прогревал цементный гель и не влиял тем самым на микроструктурообразование. Применяемая аппаратура позволила ограничить измерительный ток до 100 мкА и этим устранить его вредное влияние [11].

Благодаря фокусирующему устройству ток проходит по всему объему цементного геля. Глубина проникания токовых силовых линий регулируется соотношением площадей электродов A_0 и A_2 и расстоянием между электродами A_0 и B . Разработанная методика и аппаратура позволяют следить за изменением электросопротивления цементного геля во времени в зависимости от водоцементного отношения, минералогического состава цемента, температуры и механического воздействия. Кроме того, сопоставляя кривые электросопротивления цементного геля отдельных минералов, входящих в состав цемента, можно найти приемлемое объяснение процессов, происходящих в цементном геле, а также определить превалирующее влияние химических и физических явлений на отдельных этапах упрочнения структуры цементного геля.

Изменение электросопротивления цементного геля во времени исследовали в диэлектрических формах с электродами (дно чаши), позволившими проводить эксперименты одновременно с пятью токовыми пучками. Перед началом измерения чтобы удалить воздух, влияющий на разброс начальных значений электросопротивления, и обеспечить надежный контакт исследуемой массы с электродами, цементный гель уплотняли на встряхивающем столике. Расположение электродов на дне формы было вызвано тем, что в период «схватывания» объем цементного геля при его контракционном сжатии изменяется. Это ослабляет контакт между материалом и электродом и изменяет площадь его соприкосновения с исследуемой массой.

При изучении кинетики электросопротивления цементного геля использовали лабораторную установку, принцип действия которой описан в работе [11]. Цементный гель приготавливали при значениях X — 0,876; 0,9; 1; 1,3 и 1,65. Опыты проводили с портландцементом

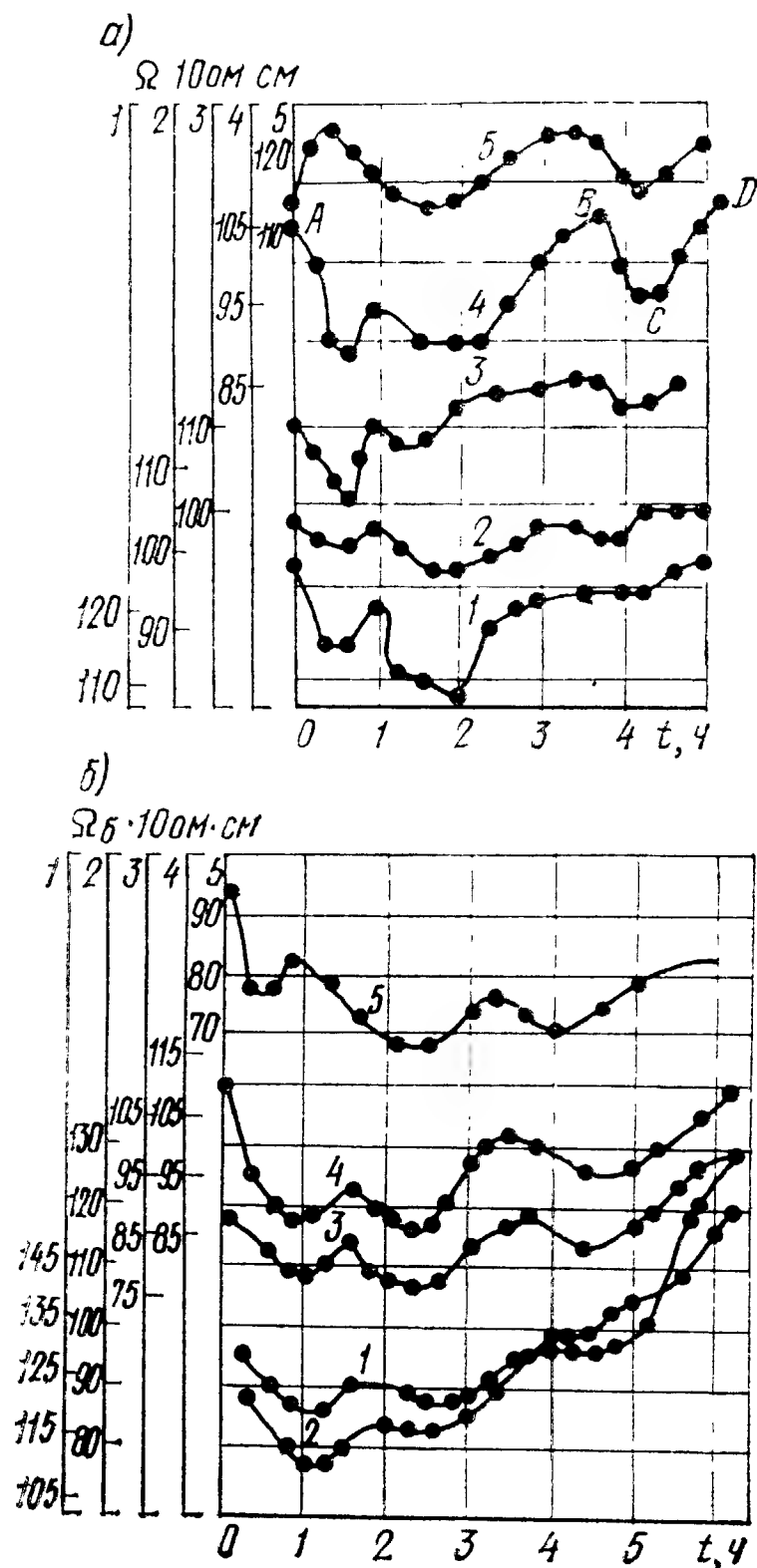


Рис. 4.7. Кинетика электросопротивления цементного геля

а — портландцемент; б — шлакопортландцемент (1, 2, 3, 4 и 5 при значениях X , равных: 0,876, 0,9, 1, 1,3 и 1,65 соответственно). АВ — общая продолжительность индукционного периода; ВСД — область формирования кристаллогидратных образований

В начале, когда плотность воды у поверхности цементной частицы еще мала, проводимость цементного геля высокая, что согласуется с зависимостью (4.24). В последующем при образовании адсорбционного слоя снижается подвижность ионов — переносчиков электрического тока. Вместе с повышением плотности жидкости в адсорбционном слое объем ее уменьшается, в связи с

и шлакопортландцементом. Достоверность каждого эксперимента обеспечивали пятикратным повторением.

Проанализируем явления, происходящие в цементном геле, при $X = 1$, а затем рассмотрим влияние водосодержания, соответствующего другим значениям X , на кинетику электросопротивления (рис. 4.7).

Частицы цемента при взаимодействии с водой создают ионную среду, которая способна проводить электрический ток, который растет пропорционально степени диссоциации электролитов (минералов цемента в воде). В течение первых 40 мин электрическое сопротивление Ω_t цементного геля уменьшается вследствие гидролиза минералов и увеличения концентрации электролита в основном при диссоциации C_4AF и C_3A . При этом место отделившихся от частицы ионов занимают соответствующие противоионы H^+ и OH^- (диполи воды).

чем возрастает количество воздушных пор*, обрывающих тоководущие «мостики», и в результате этого увеличивается электросопротивление Ω_r . Чередование спада и роста электросопротивления цементного геля вызывается чередованием химических и физических процессов, происходящих на этой стадии при взаимодействии в основном алюмосодержащих минералов с водой [162].

Второй спад кривой $\Omega_r = f_s(t)$ на протяжении одного часа и затем увеличение Ω_r в течение трех с половиной часов с момента затворения цемента водой обусловлены диссоциацией на ионы минералов цемента и адсорбцией воды главным образом минералом C_3S (его в клинкере около 70%) при продолжающемся адсорбционном процессе, вызванном минералами C_3A и C_4AF . Продолжительность последнего зависит от минералогического состава и дисперсности цемента; завершается он вследствие наложения нескольких одновременно протекающих явлений. Одним из них является контракция объема цементного геля, способствующая сближению частиц твердой фазы, перераспределению жидкости в порах и увеличению электропроводности среды за счет восстановления токопроводящих каналов. Другой причиной роста электропроводности, или уменьшения электросопротивления, является тепловыделение — экзотермия цемента.

Одновременно и последовательно протекающие явления гидролиза минералов цемента и адсорбции жидкой фазы влияют не только на процесс ионизации, но и обуславливают неравномерное распределение ионов в адсорбционном и диффузном слоях, а также образование более плотной структуры жидкости у поверхности твердой фазы.

Ранее [см. формулы (4.23) и (4.24)] было показано, что электропроводность жидкой фазы в порах дисперсных систем не равна электропроводности ее в свободном состоянии; она возрастает на величину поверхностной электропроводности, которая возникает на границе твердой и жидкой фаз под действием электростатических и электрокинетических явлений. Отсюда следует, что если в цементном геле вся жидкая фаза адсорбционно связана, то электрическая проводимость такой

* Адсорбция жидкой фазы сопровождается вытеснением воздуха (газов) с поверхности цементных частиц.

системы будет обуславливаться в основном поверхностной проводимостью, о чем свидетельствуют кривые 1 и 2 на рис. 4.7, а. При сопоставлении этих кривых с кривой 3, соответствующей $X=1$, можно заметить, что начальные экстремумы при $X<1$ сохраняются и практически не смещаются во времени по сравнению с характерными для $X=1$. Следовательно, химические и физические процессы, проходящие в цементном геле в этот период, не зависят от значений X . Затем у кривых при $X<1$ наблюдается непрерывный рост электросопротивления с последующей стабилизацией его или слабым экстремумом в области, соответствующей окончанию адсорбционного процесса в цементном геле при $X=1$.

Слабовыраженный экстремум можно объяснить тем, что при $X<1$ в данный период времени почти вся жидкая фаза находится в адсорбционном и диффузном состоянии. Как уже известно, в этом случае электрический ток проводит лишь часть зарядов диффузного слоя; по мере увеличения электростатических сил в двойном электрическом слое электропроводность системы цемент+жидкость снижается; кроме того, в процессе завершения адсорбционного процесса еще больше уменьшается и без того малый объем электропроводящей жидкости. Одновременно несколько уменьшается объем под влиянием контракционного сжатия цементного геля.

Сравнивая кривые $\Omega_r = f_s(t)$ при $X=1$ и $X=1,3$, нетрудно заметить, что, несмотря на их внешнюю схожесть, в последнем случае участок кривой между первым и вторым спадами более пологий, при этом начало и конец адсорбционного процесса получают явно выраженные. При $X=1,65$ в начальный период времени наблюдается рост Ω_r , что свидетельствует об образовании связной структуры в результате седиментации твердой фазы, поэтому можно предположить, что в начальный период на кинетику Ω_r большее влияние оказывает сближение цементных агрегатов, чем процесс гидролиза. Через 0,5 ч после затворения цемента водой электрическое сопротивление уменьшается вследствие гидролиза цемента; в этом случае экстремальное значение электросопротивления совпадает со вторым спадом на кривой $\Omega_r = f_s(t)$ для $X=1$. В дальнейшем характер этой зависимости идентичен кривой Ω_r при $X=1,3$. Слабовыраженные экстремумы при $X=1,65$ связаны с шунтирую-

щим действием свободной жидкости (заключенной между сольватированными частицами) в цементном геле.

Влияние минералогического состава цемента на изменение электропроводности цементного геля можно проследить, если сопоставить кривые $\Omega_r = f_s(t)$ для портландцемента и шлакопортландцемента (рис. 4.7, а и б).

Прежде всего следует отметить, что для кривых, соответствующих шлакопортландцементу, характерна та же закономерность изменения Ω_r , что и для аналогичных кривых, относящихся к портландцементу. Сходство закономерностей выражается наличием трех экстремумов; различие лишь в том, что промежуток времени между первым и вторым экстремумами на кривых для шлакопортландцемента увеличен до 2—3 ч.

Анализируя влияние минералогического состава цемента на кинетику $\Omega_r = f_s(t)$, можно предположить, что запаздывание второго экстремума на кривых, соответствующих шлакопортландцементу, обусловливается меньшим содержанием в нем быстродиссоциируемых компонентов C_3A и C_4AF , чем в портландцементе. Диссоциируя на ионы, эти минералы создают полярную среду, ускоряющую диссоциацию C_3S .

Выше указывалось, что причина увеличения электропроводности цементного геля в течение первых часов после его приготовления — прогрессирующее насыщение диффузных оболочек ионами гидрата окиси кальция. Однако такое явление не единственное. Как известно, параллельно с ним происходит также гидратация трехкальциевого алюмината и силиката, которая идет довольно быстро с интенсивным связыванием жидкой фазы. Один из продуктов этой реакции — гидроалюминат кальция — выделяется в виде кристалликов коллоидальных размеров, быстро заполняющих диффузную оболочку и связывающих на своей поверхности большое количество воды. С меньшей относительной скоростью диффузный слой насыщается ионами трехкальциевого силиката. В результате этого цементная частица оказывается покрытой слоем коллоидального вещества. В процессе накопления новообразований в диффузном слое вязкость его возрастает, а электропроводность снижается.

Таким образом, одновременно идут два противоположно направленных процесса, из которых один увели-

чивает, а другой уменьшает электропроводность цементного геля. Вначале преобладает увеличение электропроводности за счет насыщения гидратом окиси кальция, а затем с ростом вязкости электропроводящей среды из-за насыщения ее ионами минералов цемента она снижается. При возникновении первого максимума электропроводности влияние этих двух процессов взаимно уравнивается. Вслед за этим всевозрастающая вязкость начинает играть доминирующую роль, и электропроводность цементного геля все больше возрастает (см. рис. 4.4).

Затем после образования коллоидального вещества (микрогеля) количество свободных ионов уменьшается, а объем его в диффузных оболочках частиц цемента, через который способны диффундировать ионы, сокращается. Все эти явления вызывают в конечном итоге спад электропроводности (увеличение электросопротивления).

При превращении микрогеля в кристаллическое тело ослабляются электростатические связи ионов твердой фазы с ионами адсорбционного и диффузного слоев. В связи с этим уменьшается разность потенциалов ($\Psi_0^2 - \Psi^2$), одновременно снижается подвижность катионов и анионов ($u_0 + v_0$), а вместе с этим и поверхностная проводимость γ_s . Закономерное ослабление электростатических связей между указанными фазами свидетельствует о том, что процесс стремится к изоэлектрической точке; она показывает, что адсорбционно связанная жидкость удерживается теперь не электровалентными связями, а силами Ван-дер-Ваальса, возникающими в результате флуктуаций электронных оболочек атомов. Эти же силы удерживают ионную среду в жидкой фазе. Указанное адсорбционное явление, обуславливающее образование двойного электрического слоя на нейтральных (незаряженных) поверхностях, объясняет эффект перезарядки.

Под влиянием температуры окружающей среды скорость ионного обмена возрастает и вместе с этим изменяется электропроводность. Как уже указывалось, жидкая фаза цементного геля представляет собой ионный раствор и при наложении внешнего электрического поля на некоторый объем электролита происходит перемещение ионов, т.е. осуществляется перенос электричества. При возрастании температуры от 273 до 373 К концен-

трация электролита снижается до 41%, между тем вязкость жидкости (воды) при этих же условиях уменьшается в 6,45 раза, а удельная электропроводность возрастает в 2,65 раза. Следовательно, с увеличением концентрации электролита снижается электропроводность цементного геля из-за меньшего количества в нем свободных ионов, что обусловлено трудностью растворения извести с повышением температуры среды. С другой стороны, на увеличение электропроводности влияет возрастание подвижности свободных ионов в растворе при значительном уменьшении вязкости подогретой жидкой фазы. Следовательно, вначале раствор был насыщенным, а при дальнейшем нагреве он становится пересыщенным. В этой связи создаются благоприятные условия для выкристаллизации из раствора избыточного количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В частности, если начальная температура была равной 293 К, то при 373 К степень пересыщения раствора возрастает примерно в 2 раза. Здесь следует иметь в виду, что в этом процессе участвуют также ионы минералов C_3A , C_4AF , C_3S . Активизация ионного обмена и сопутствующие ему явления не влияют на характер изменения электропроводности цементного геля. Как следует из рис. 4.8, повышение температуры уменьшает интервалы времени, соответствующие появлениям экстремумов на кривых $\Omega_r = f_s(t)$, и способствует увеличению электросопротивления, о чем можно судить, сопоставляя величины Ω_r при одинаковых значениях X и t .

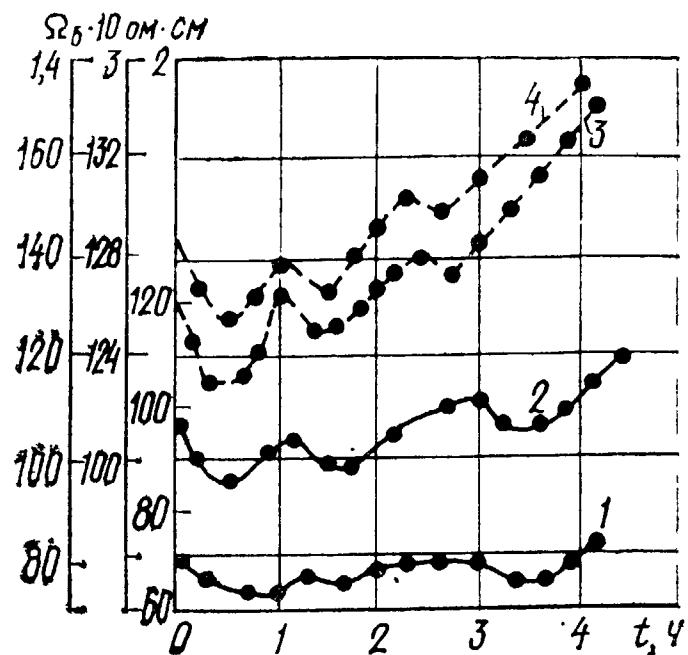


Рис. 4.8. Влияние температуры на электросопротивление цементного геля

1 и 2 — при $X=1,3$ и 1, $t=293$ К; 3 и 4 — при $X=1$, $t=313$ К

Таким образом, изменение ионной проводимости электрического тока в стадии зарождения новых фаз из пересыщенного раствора дает вполне объективную информацию о физическом состоянии цементного геля. Подтверждается это и тем, что постепенное его упрочне-

ние, характеризующееся рекомбинацией части ионов (при формировании кристаллогидратной решетки новообразований), влияет на абсолютную величину электрокинетического потенциала и вместе с этим на электрическую проводимость системы.

4.4. ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

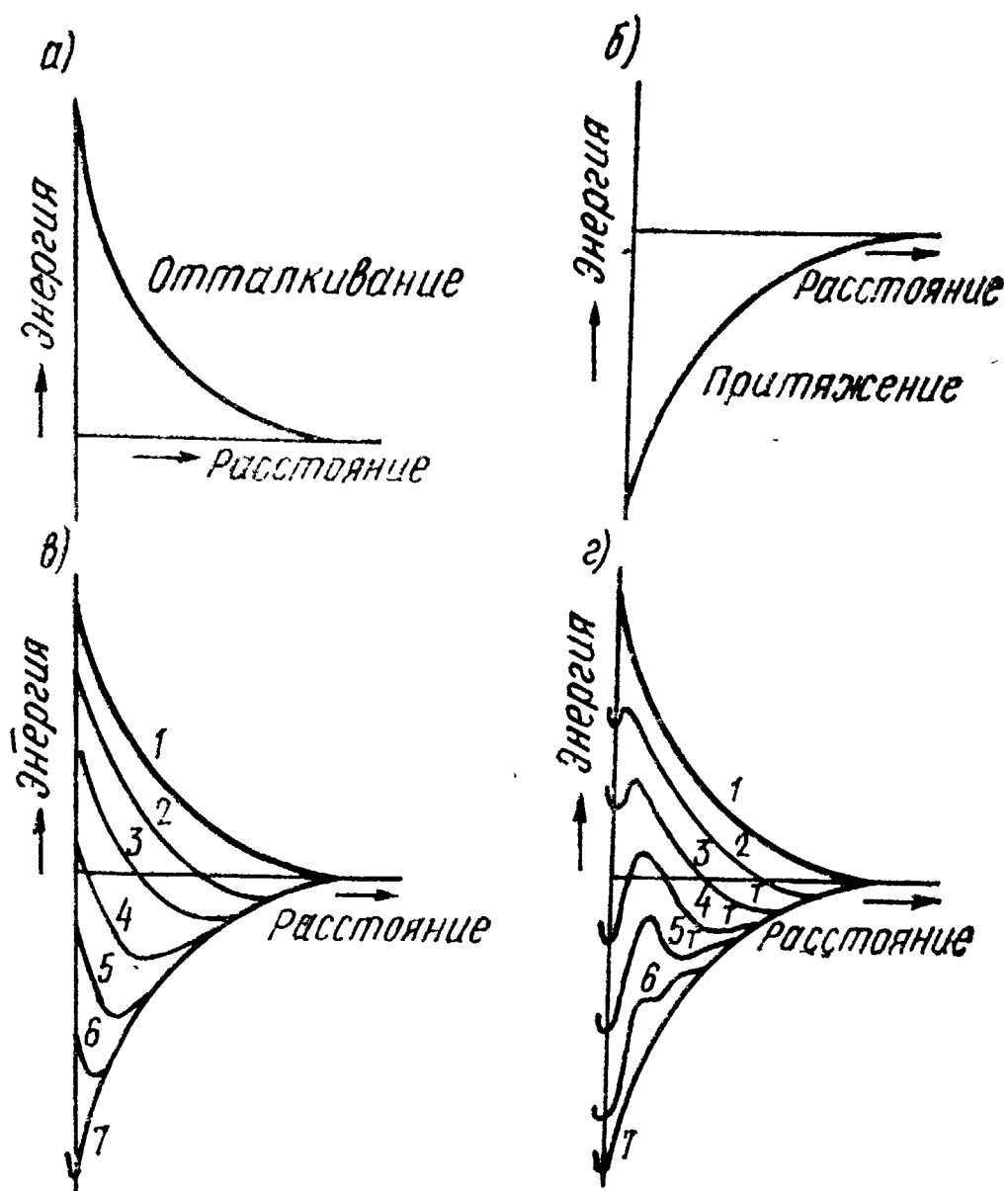
Коагуляционная структура цементного геля образуется сразу же после затворения цемента водой в результате взаимодействия между сольватированными частицами твердой фазы при их сближении. Степень устойчивости первоначально сложившейся структуры определяется в основном силами взаимодействия частиц в зависимости от их расстояния. При этом взаимодействие рассматривается как алгебраическая сумма притяжения в функции действующих между молекулами на поверхности частиц твердой фазы ван-дер-ваальсовых сил и сил отталкивания, которые в свою очередь предопределяются электростатическими силами между ионами в двойных электрических слоях, окружающих частицы.

Развитие процесса коагуляции цементного геля зависит от минералогического состава и дисперсности цемента, а также наличия в нем добавок-электролитов, образующих двойной электрический слой одного знака у поверхности цементных частиц и препятствующих их сцеплению. Если двойной электрический слой одного знака отсутствует, тогда наступает ближняя коагуляция, и цементный гель быстро (в течение нескольких минут) загустевает, превращаясь в псевдотвердое тело. Обычно это наблюдается при отсутствии в портландцементе гипса, что приводит к так называемому быстрому схватыванию цементного геля.

При наличии в цементе соответствующего количества гипса первоначально дальняя коагуляция переходит со временем в ближнюю по мере исчезновения энергетического барьера, когда вследствие сжатия диффузного слоя ионов радиус действия сил отталкивания ионного происхождения становится меньше радиуса ван-дер-ваальсовых сил притяжения.

Следовательно, устойчивость физического состояния начальной коагуляционной структуры цементного геля обуславливается взаимодействием составляющих его

Рис. 4.9. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между частицами от расстояния (по Г. Ганзагеру)



частиц. Система будет устойчивой, если между частицами существует достаточно сильное отталкивание; если этого нет или преобладает притяжение, тогда такая система оказывается неустойчивой (метастабильной) и процесс коагуляции быстро завершается, т. е. цементный гель схватывается.

Кинетика потери устойчивости цементного геля может быть охарактеризована кривыми [43], выражающими изменение потенциальной энергии в функции расстояния между двумя частицами (рис. 4.9). Сложение кривых отталкивания (а) и притяжения (б) приводит к кривым (в) и (г), характеризующим полную энергию взаимодействия высокодисперсных (коллоидных) твердых частиц. Кривые 1, 2, 3, 4 на рис. 4.10, имеющие достаточно высокий максимум в области отталкивания, соответствуют устойчивым системам.

При избытке электролита двойной электрический слой сжимается, и поскольку он экранирует поле заряда частиц, то в этом случае отталкивание между двумя частицами происходит на более близких расстояниях, на которых действуют большие силы притяжения. Изменение потенциальной энергии сил взаимодействия

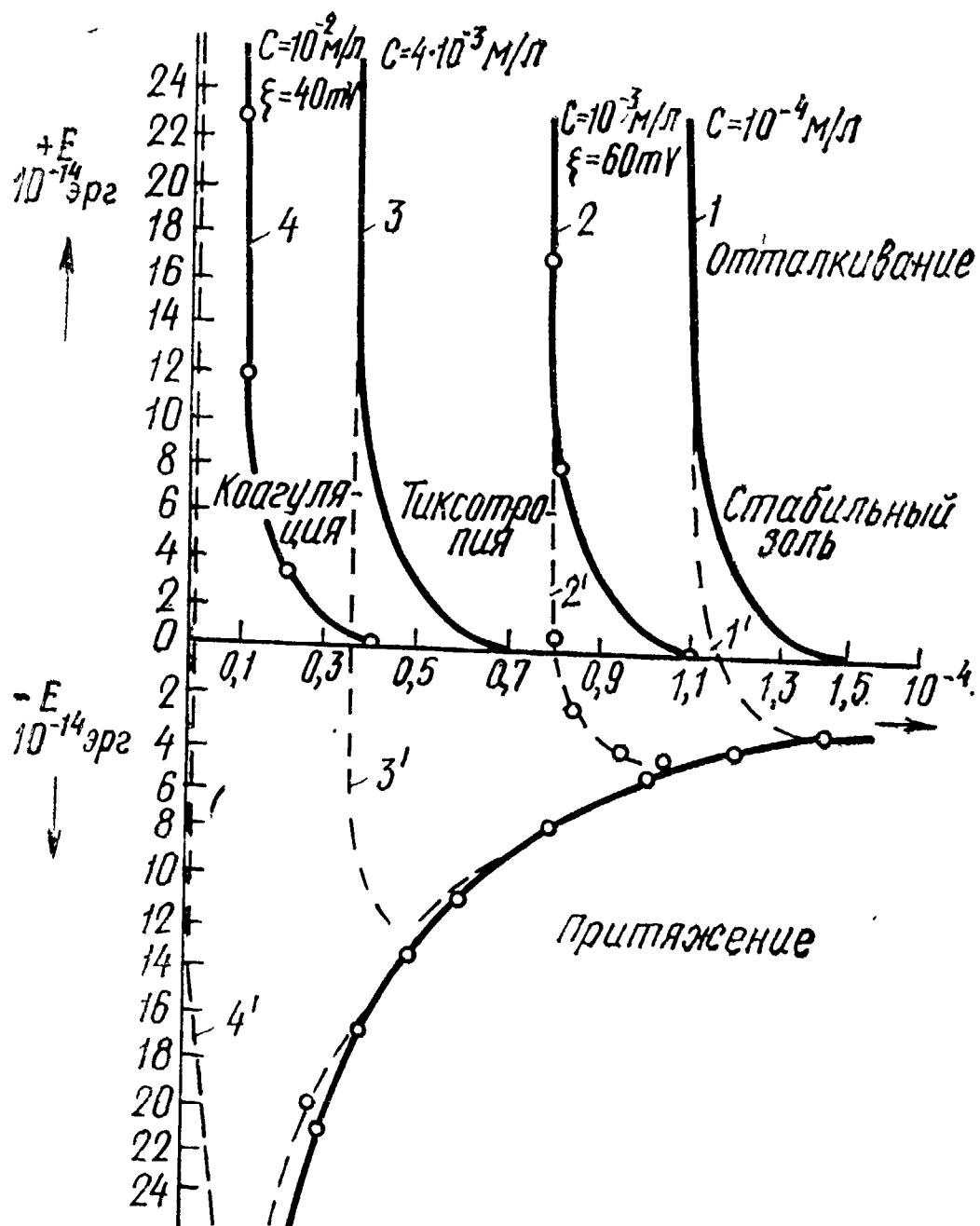


Рис. 4.10. Потенциальная энергия сил отталкивания и притяжения между частицами в зависимости от расстояния (по Г. Фрейдлиху)

между частицами может быть иллюстрировано рис. 4.10 [126]. Здесь по оси абсцисс отложены расстояния, а по оси ординат — потенциальная энергия сил отталкивания и притяжения. Положительные значения ординаты соответствуют отталкиванию, отрицательные — притяжению. Четыре верхние кривые 1, 2, 3, 4, показанные сплошными линиями, выражают потенциалы сил отталкивания при четырех различных концентрациях одного и того же электролита. При увеличении концентрации и сжатия двойного электрического слоя сокращаются расстояния, на которых действуют силы отталкивания между частицами. Полная энергия взаимодействия частиц, найденная сложением кривых отталкивания и притяжения для указанных четырех концентраций электролита, изображена на рис. 4.10 пунктирными кривыми 1', 2', 3' и 4'. Минимум на этих кривых означает, что силы отталкивания и притяжения уравниваются в системе на расстояниях, соответствующих минимуму энергии. В этом

случае наступает ближняя коагуляция коллоидной системы.

Известно, что дисперсный гипс, добавляемый в цемент в качестве регулятора схватывания, не входит непосредственно в минералогический состав клинкерных частиц. При сольватации твердой фазы гипс образует двойной электрический слой и экранирует действие сил притяжения, т. е. служит энергетическим барьером, препятствующим ближней коагуляции. В процессе насыщения жидкой фазы диффузного слоя ионами минералов цемента раньше всего диссоциируют трехвалентные ионы трехкальциевого алюмината. Встречаясь с ионами гипса, они соединяются с ними и образуют нерастворимую двойную соль — сульфоалюминат кальция, выпадающую из раствора.

Как было впервые показано в работе [148], при достаточном количестве гипса в цементе для быстрого восполнения его убыли в жидкой фазе, связанной с образованием сульфоалюмината кальция, двойной электрический слой успевает восстанавливаться и в силу незначительной концентрации ионов C_3A они не оказывают коагулирующего действия на образующийся коллоидальный раствор гидросиликата кальция. Отсюда следует, что схватывание цементного геля может наступить в двух случаях: когда весь гипс израсходован на образование сульфоалюмината кальция, т. е. при исчезновении энергетического барьера, или же если гипса в цементе так мало, что он не успевает переходить в раствор достаточно быстро. В последнем случае количество ионов трехкальциевого алюмината из раствора не убывает, а поэтому возникают условия для проявления коагулирующего действия C_3A . Вместе с тем отмечается также [148], что схватывание цементного геля возможно само по себе и при отсутствии трехкальциевого алюмината, когда с течением времени образуется предельно пересыщенный (концентрированный) коллоидальный раствор из гидросиликата кальция и силы отталкивания уступают действию сил притяжения.

В связи с изложенным рассмотрим результаты экспериментов по определению сроков схватывания цементного геля с помощью прибора Вика и метода электропроводности. В экспериментах был использован портландцемент, который затворяли дистиллированной водой, чтобы исключить искажающее влияние растворен-

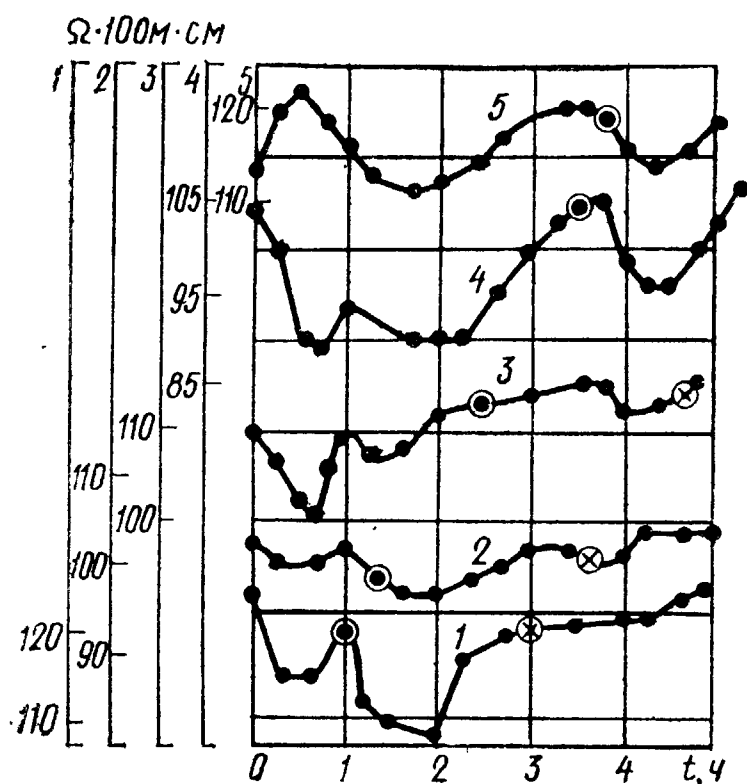


Рис. 4.11. Кинетика электросопротивления и сроки схватывания по Вика

Кружок с точкой — начало; кружок с крестиком — конец; 1, 2, 3, 4 и 5 — при $X=0,876$; 0,9; 1; 1,3 и 1,65 соответственно

прибору Вика наносили на график электросопротивления цементного геля (рис. 4.11).

Началом ближней коагуляции служит второй спад на кривой электросопротивления цементного геля, поскольку появление его провоцируется в основном гидролизом трехкальциевого силиката, количество которого преобладает в портландцементе и его модификациях. Участие же других минералов в этом процессе сравнительно невелико, так как в цементе их мало. В общем случае можно считать, что время, в течение которого развивается процесс ближней коагуляции в микроструктуре цементного геля, зависит главным образом от скорости насыщения диффузных слоев ионами минералов, количество которых преобладает в том или ином виде цемента.

Образующиеся вокруг частиц цемента и их агрегатов гидратные оболочки, оказывая расклинивающее действие, препятствуют сближению частиц твердой фазы и этим предотвращают их слипание. Однако это начальное стабильное состояние системы продолжается недолго; по мере насыщения диффузных слоев ионами минералов цемента и присоединения к ним ионов H^+ и OH^- толщина гидратных слоев постепенно уменьшается и при

ных в ней солей. Цементный гель различной консистенции помещали в диэлектрические чаши. Затем массу уплотняли на встряхивающем столике для удаления воздуха и достижения надлежащего контакта цементного геля с электродами — дном чаши (формой). После этой подготовительной операции не реже, чем через каждые 15 мин электроды поочередно подключали к измерительной установке, собранной по схеме, показанной на рис. 4.6. Результаты измерений и сроки схватывания по

достижении предельной концентрации раствора расклинивающее действие жидкой фазы исчезает. Происходит как бы укрупнение первичных частиц за счет трансформации гидратных оболочек в микрогелевые оболочки, окаймляющие непрогидратированные цементные ядра. В связи с этим возникают условия для непосредственного взаимодействия между ионными образованиями смежных структурных элементов. Одновременно нейтрализуется отталкивающее действие двойного электрического слоя, поскольку в изоэлектрическом состоянии ζ -потенциал равен нулю. В этом случае преобладают силы притяжения, обуславливающие проявление ближней коагуляции, или «схватывание» цементного геля [98]. Таким образом, происходит распределение противоионов между диффузным и гельмгольцевским слоями (зависящее от состава и концентрации твердой фазы), которое оказывает определяющее влияние на сроки схватывания цементного геля. Это фиксируется на кривых электросопротивления, поскольку изменяется расстояние между характерными спадами.

По приведенным экспериментальным данным (см. рис. 4.11) можно установить, что начало схватывания по Вика несколько запаздывает по сравнению со вторыми спадами на кривых электросопротивления, соответствующими началу связывания молекул воды ионами минерала C_3S , т. е. начальной стадии образования пересыщенного раствора из трехкальциевого гидросиликата.

Связывание жидкой фазы происходит наиболее интенсивно на участке кривой до начала третьего спада (обозначено крестиком). Эти критериальные точки на кривых электросопротивления характеризуют конечную стадию формирования коагуляционной структуры цементного геля, а промежуток времени между вторым и третьим спадами — продолжительность индукционного периода. Нисходящая ветвь третьего спада электросопротивления обусловлена контракцией микрогелевой структуры, сопровождающейся максимальным выделением тепла [165]. При отсутствии гипса или других электролитов, замедляющих процессы схватывания, начало и конец индукционного периода совмещаются по времени и в течение нескольких минут цементный гель превращается в камневидное тело.

Вслед за третьим спадом электрическое сопротивление возрастает, а затем приобретает вид асимптоты по

отношению к оси времени [11]. На этой весьма продолжительной стадии происходит дальнейшее упрочнение возникающих необратимых связей между отдельными кристаллогидратными комплексами в структуре цементного камня.

При образовании предельно насыщенного ионного раствора наступает период, в течение которого концентрация его не изменяется (третий спад на кривых электросопротивления). Продолжительность этого (индукционного) периода зависит при прочих равных условиях от минералогического состава цемента, наличия в нем и жидкой фазе (воде затворения) различных химических добавок (примесей) — электролитов.

Влияние величины ζ -потенциала и сочетания сил отталкивания и притяжения на формирование коагуляционной структуры цементного геля может изменяться кроме всего прочего и в зависимости от количества электролитов, вводимых при затворении цементного геля. Подавляющее большинство химических добавок, таких, как CaCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др., вызывает сжатие диффузного слоя ионов. Это ослабляет действие сил отталкивания и способствует более активному проявлению сил притяжения между частицами твердой фазы как в начальной, так и на завершающей стадии формирования коагуляционной структуры цементного геля. Кроме того, некоторые электролиты ускоряют завершение индукционного периода, т. е. схватывания, и в ряде случаев повышают прочность цементного камня.

Критическая концентрация электролита $C_{\text{э}}$, при которой наступает коагуляция, выражается зависимостью*

$$C_{\text{э}} = K_0 \frac{\epsilon^3 (KT)^5}{A \rho_{\text{э}}^6 Z_u^6}, \quad (4.25)$$

где K_0 — эмпирический коэффициент; A — константа молекулярного взаимодействия; Z_u — электровалентность коагулирующего иона.

Из приведенной зависимости видно, что на устойчивость цементного геля значительно влияют изменение диэлектрической проницаемости среды, плотность заряда электрона $\rho_{\text{э}}$ и электровалентность иона. Если в цементный гель вместе с водой затворения вводить химические добавки, то они будут способствовать или выпадению осадка и отслоению воды, или же ускорению ге-

* Формула (4.25) получена Дерягиным и Ландау.

леобразования, что связано, по всей вероятности, с частичной дегидратацией цементного геля и понижением диэлектрической проницаемости среды. Отсюда следует, что устойчивые и коагулированные системы характеризуются различными седиментационными или контрактационными объемами, так как плотность цементного геля в этих случаях значительно различается.

Устойчивая система, состоящая из относительно крупных цементных частиц, разобренных оболочками, оседает медленно, и образующийся осадок имеет достаточно плотную структуру, так как выпадающие частицы твердой фазы не слипаются и свободно скатываются до тех пор, пока не займут положение, характеризующее минимальной потенциальной энергией. Коагулированная система оседает быстрее и образующийся осадок не имеет такой плотной структуры, как в первом случае, поскольку частицы при осаждении слипаются в различных положениях. Таким образом, в процессе самоуплотнения цементного геля при равных начальных концентрациях твердой фазы коагуляционная структура может быть неупорядоченной из-за большого числа случайных факторов, влияющих на ее формирование. Для того чтобы превратить коагуляцию в направленный процесс путем увеличения активности сил внутреннего взаимодействия (притяжения) между частицами различной крупности, необходимо применять высокочастотное вибрирование, способствующее не только компактному пространственному расположению частиц твердой фазы, но и интенсификации ионного обмена на стадии зарождения микрокоагуляционной структуры цементного геля.

В подтверждение сказанному можно привести результаты исследований [16]. Из них следует, что с увеличением содержания CaCl_2 в пределах 0,5—5% массы цемента время, в течение которого по прибору Вика фиксируются начало и конец схватывания, значительно сокращается. Ускоряющее действие CaCl_2 сказывается тем ощутимее, чем больше его содержится в цементном геле и меньше в нем воды. При 5% CaCl_2 начало схватывания цементного геля ($X=0,9$ и $K_{н.г}=0,32$) наступает через 10 мин, а конец схватывания совпадает с этим же временем, т. е. он отсутствует. По мере увеличения содержания воды в цементном геле с добавкой CaCl_2 схватывание замедляется и между началом и концом имеется интервал времени (табл. 4.1).

ТАБЛИЦА 4.1. СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ ПРИ ДОБАВКЕ CaCl_2

Содержание добавки, %	Сроки схватывания цементного геля при различных X							
	начало, ч—мин				конец, ч—мин			
	0,9	1	1,2	1,4	0,9	1	1,2	1,4
0	2—30	3—21	5—50	9—15	6—44	8—11	9—30	13—45
0,5	2—02	2—35	5—00	8—10	5—31	7—30	7—45	11—25
1	1—50	2—15	4—15	7—00	4—10	5—55	6—35	9—45
1,5	1—30	1—55	3—40	6—15	3—04	4—35	5—45	7—45
2	1—05	1—35	3—00	5—35	2—24	3—36	4—07	6—35
3	0—45	1—05	2—35	4—30	1—10	2—50	3—42	5—45
4	0—25	0—45	2—05	3—30	0—30	2—20	2—55	4—30
5	0—10	0—23	1—20	2—40	0—10	0—43	2—20	4—10

Влияние CaCl_2 и других добавок на сроки схватывания цементного геля обуславливается постепенным, по мере увеличения количества CaCl_2 , исчезновением экранирующего действия одноименно заряженного двойного электрического слоя, создаваемого ионами гипса. Известно [105], что до тех пор, пока почти весь гипс не свяжется в гидросульфоалюминат кальция и гидросульфоалюминат кальция, CaCl_2 , NaNO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и другие добавки практически не вступят во взаимодействие с алюминийсодержащими фазами. Однако они повышают ионную силу раствора, в связи с чем скорее образуется гидросульфоалюминат кальция. Поэтому быстрее наступает состояние пересыщения, раньше оканчивается индукционный период и начинается ближняя коагуляция цементного геля. Естественно, что в таких условиях ускоряется процесс образования кристаллогидратных комплексов (центров кристаллизации) и быстрее на ранней стадии процесса упрочняется микроструктура цементного геля, т. е. он превращается в камневидное тело.

Индукционный период, характеризующийся образованием зародышей кристаллов, сопровождается интенсивным связыванием жидкой фазы. Процесс этот случайный и начало его предопределяется возникновением в произвольной точке раствора потенциала свободной энергии. В рассматриваемой точке ионы упорядоченно соединяются; характер такого соединения обуславливается силами межионного взаимодействия. Далее процесс протекает спонтанно. Энтропия системы уменьшается

(из-за образования упорядоченной структуры кристалла); новый центр кристаллизации возникает вследствие нарушения равновесия системы. Этот процесс можно сравнить с цепной реакцией. Как уже отмечалось, возникновение зародышей новой гидратной фазы зависит от пересыщения ионного раствора. При малой степени пересыщения образуется относительно небольшое количество хорошо закристаллизованной новой фазы, неспособной, как правило, к агрегации. Между тем при предельном пересыщении ионного раствора зарождается значительное количество мелких кристаллов с неупорядоченной структурой, в связи с чем создаются благоприятные условия для их агрегации в комплексы. Следовательно, процесс насыщения ионами жидкой среды цементного геля, по некоторой аналогии с установившимися терминами «начало и конец схватывания», может быть условно охарактеризован началом и концом индукционного периода.

Кинетика структурообразования цементного геля характеризуется обратимыми и необратимыми процессами, зависящими от свойств связей между кристаллогидратными комплексами. Если под термином «начало схватывания» подразумевать начальный период формирования микроструктуры цементного геля, при котором ей еще присущи обратимые тиксотропные свойства, способствующие не только первоначальному восстановлению, но и упрочнению внутренних связей, то надо полагать, что такое явление соответствует окончанию адсорбции жидкости всей твердой фазой [4, 137, 141, 163]. Следовательно, этому должна соответствовать структура цементного геля, формирующаяся на конечной стадии индукционного периода. В таком случае независимо от водосодержания электропроводность цементного геля характеризует в одно и то же время вполне определенное его физическое состояние. Слабовыраженным экстремумам на кривых $\Omega_r = f(t)$ соответствуют новообразования, возникающие в «рыхлых» (толстых) диффузных слоях, а четко выраженным экстремумам — новообразования, зарождающиеся в более плотных гидратных оболочках.

Коль скоро количество воды не влияет на смещение характерных экстремумов (спадов) во времени, то это указывает на способность цементного геля изменять величину электрического тока в зависимости от степени

диссоциации электролита и условий формирования кристаллогидратной структуры.

Поскольку плотность гидратных оболочек зависит от количества воды, вступившей в физико-химические взаимодействия с частицами твердой фазы, то метод Вика не может однозначно характеризовать физическое состояние макро- и микроструктуры цементного геля при различных значениях X . В процессе погружения иглы Вика в цементный гель преодолевается его структурная прочность (предельное напряжение сдвига), которая тем меньше, чем больше начальное содержание воды, а следовательно, и больше объем пор в схватившемся цементном геле.

На этом основании можно заключить, что пенетрометрический метод Вика и метод электропроводности характеризуют различные свойства цементного геля: первый позволяет косвенно судить о механической прочности макроструктуры цементного геля, а второй — о физико-химических превращениях, обуславливающих формирование его микроструктуры. Безусловно, должна существовать такая консистенция, по которой при погружении иглы Вика можно судить о завершенности определенной стадии физико-химических превращений. Согласно приведенным экспериментальным данным, при $X=0,876$ цементный гель по своим структурным свойствам аналогичен схватившемуся, поэтому для оценки периода структурообразования (соответствующего окончанию адсорбционного процесса) по пенетрометрическому методу необходимо пропорционально изменению водосодержания подбирать массу груза, под влиянием которого игла Вика погружается в схватывающийся цементный гель.

Отмеченные выше несоответствия пенетрометрического и электрофизического методов определения начала и конца индукционного периода в формировании коагуляционной структуры цементного геля отражены в исследованиях [148]. Анализируя приведенное, можно заключить, что если начало схватывания по Вика в какой-то мере отражает физическое состояние цементного геля на определенной стадии формирования его коагуляционной структуры, то конец схватывания по Вика является случайным «критерием», характеризующим не окончание индукционного периода, а состояние кристаллогидратной структуры на ранней стадии ее упрочнения.

Помимо явных экстремумов, соответствующих отдельным стадиям образования микроструктуры цементного геля, на кривых электросопротивления имеются локальные «всплески». Они могут быть объяснены главным образом тем, что процессы диссоциации ионов минералов цемента и насыщения ими жидкой фазы носят прерывистый, порой скачкообразный характер. Тем не менее электрофизический метод позволяет получить более достоверную информацию о коагуляционном структурообразовании цементного геля, нежели пенетрометрический.

В результате всех этих явлений первоначально пластичная и блестящая масса цементного геля становится в процессе схватывания матовой и превращается в псевдотвердое тело, в котором капельно-жидкая фаза находится почти полностью в адсорбционно-связанном состоянии.

Если в абсолютный (безводный) алкоголь (спирт) поместить схватившийся цементный гель и слегка потрясти, то силы внутренних связей в нем разрушаются и после кипячения и высушивания при 373 К получается снова цементный порошок [156]. При повторном затворении его прежним количеством воды образующийся цементный гель вновь нормально схватывается. Отмечается, что это явление с одинаковым результатом можно воспроизвести многократно. Опыты позволили сделать вывод о том, что гидрат окиси кальция и гидросульфат алюминат кальция не оказывают непосредственного влияния на ближнюю коагуляцию цементного геля, так как с увеличением количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при повторных затворениях реагировавшего цемента сроки схватывания должны были ускориться, а этого не происходит. Как показано в работе [148], концентрация ионов извести в диффузных слоях достигает максимума еще задолго до начала схватывания из-за малой его растворимости в воде, а поэтому $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не может играть определяющей роли в рассматриваемом процессе. Ранее было оговорено, что схватывание может наступить и при отсутствии в цементе минерала C_3A , образующего при взаимодействии с гипсом сульфаталюминат кальция. Это обстоятельство подтверждается также и тем, что, например, и в цементе Феррари при взаимодействии с водой не образуются $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и сульфаталюминат кальция, и тем не менее цементный гель на таком вяжущем также

нормально схватывается. Аналогичные эксперименты проделывались с графитовым порошком и другими гидрофильными системами, например с глиной.

В свете приведенных представлений «разложение» схватившегося цементного геля можно объяснить следующим образом. При возникновении микрогелевой (коллоидальной) структуры в пересыщенном ионном растворе связи между отдельными комплексами новообразований на определенной стадии процесса создаются в основном ван-дер-ваальсовыми силами. Внутри этих комплексов могут проявляться ионные (ион-дипольные) силы взаимодействия. Поскольку между коллоидальными образованиями молекулярные силы притяжения действуют через разделяющие их гидратные прослойки, то при поглощении жидкой фазы абсолютным алкоголем нейтрализуется двойной электрический слой, силы взаимодействия полностью или частично разрушаются и система утрачивает свою первоначальную связность, распадаясь на твердую и жидкую фазы. Здесь уместно заметить, что аналогичное действие абсолютного алкоголя проявляется не только после окончания индукционного периода, но и в значительно более поздние сроки упрочнения кристаллогидратной структуры цементного камня.

4.5. КОНТРАКЦИОННОЕ УПЛОТНЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ СХВАТЫВАНИЯ

Контракция (стяжение) объема цементного геля, возникающая почти сразу же после затворения цемента водой, продолжается затем в течение всего индукционного периода и, как это было отмечено, завершается на третьем спаде кривой электросопротивления. Явление контракции объема цементного геля проявляется в сильной степени в стадии гидратации ионов. По мере развития процесса схватывания (сопровождающегося упрочнением структурных связей) контракция вызывается сжатием диффузных слоев вследствие перекрытия двойных электрических слоев и появления сил притяжения, вызывающих сближение и слипание частиц. При избытке жидкой фазы не вся она адсорбционно связывается; определенное ее количество вытесняется из цементного геля вовне под влиянием градиента внутреннего давления еще до окончания индукционного перио-

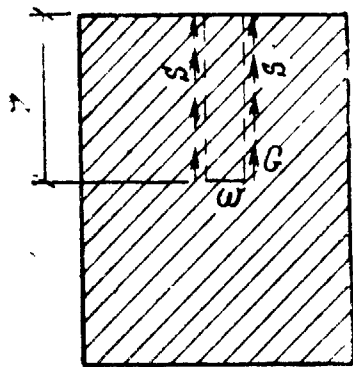


Рис. 4.12. Схема сил при самоуплотнении цементного геля

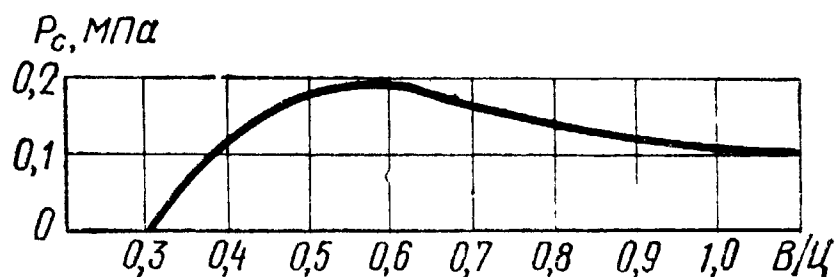


Рис. 4.13. Гелестатическое давление при различных значениях B/C и $K_{п.г} = 0,3$

да. При контракции объема цементного геля сплошность его не нарушается, а происходит объемная пластическая деформация. Изменение контракционного объема цементного геля в зависимости от водоцементного отношения можно выразить аналитически на основании следующих предпосылок.

Возьмем сосуд, заполненный цементным гелем, и рассмотрим условия равновесия выделенной в нем призмы с основанием $s=1 \times 1$ см и высотой z (рис. 4.12).

Если γ_g — объемная масса цементного геля, а τ_0 — сопротивление структуры его сдвигу, тогда давление p_c от собственной массы выделенной призмы, приходящейся на $s=1$ см² основания, определится выражением [4]:

$$p_c = z\gamma_g - 4z\tau_0. \quad (4.26)$$

В связанной системе, какой является цементный гель, давление от массы лежащего выше слоя (столба) может передаваться на нижележащий только при деформации структуры цементного геля, возникающей при напряжениях сдвига τ , когда они больше предела упругости $\tau_{уп}$. Поскольку $\tau_0 \approx 2\tau_{уп}$, можем написать

$$p_c = z(\gamma_g - 2\tau_0). \quad (4.27)$$

Из выражения (4.27) следует, что при разрушении структурных связей $\tau_0=0$ и $p_c=z\gamma_g$, т.е. внутреннее давление будет соответствовать статическому давлению столба геля высотой z . Если же сопротивление сдвигу $\tau_0=1\gamma_g$, тогда система не будет испытывать внутреннего давления, так как $p_c \leq 0$. Приведенный анализ показывает, что по своим физическим свойствам цементный гель занимает некоторое промежуточное положение ме-

жду твердыми телами, для которых $p_c = 0$, и бесструктурными или слабоструктурированными жидкостями, для которых $p_c = z \gamma_r$. В равной степени полное гелестатическое давление $z \gamma_r$ будет действовать на лежащие ниже слои, а также во всем объеме системы при полном тиксотропном разжижении цементного геля, так как $\tau_0 = 0$.

В упругом и вязкопластическом состоянии внутреннее давление, под влиянием которого может проявляться деформация контракции объема цементного геля, будет всегда меньше $z \gamma_r$. Величины p_c при $z = 1$ для цементного геля при изменении значений X от 1 до 4 приведены на рис. 4.13.

Если мысленно выделить (см. рис. 4.12) элементарный объем цементного геля и рассмотреть влияние нормального давления от лежащих выше слоев, то абсолютная деформация сжатия в направлении силы тяжести может быть для этого элементарного объема выражена, согласно (3.28), следующей зависимостью:

$$d\lambda = \frac{\varepsilon_{r0} - C}{1 + \varepsilon_{r0}} \left[1 - \left(\frac{p_0}{z(\gamma_r - 2\tau_0) + p_0} \right)^{0,18} \right]. \quad (4.28)$$

Учитывая, что давление возрастает с увеличением высоты столба z , проинтегрируем (4.28) в пределах от 0 до h :

$$\int_0^{\Delta} d\lambda = \frac{\varepsilon_{r0} - C}{1 + \varepsilon_{r0}} \int_0^h dz - p_0^{0,18} \int_0^h \frac{dz}{[z(\gamma_r - 2\tau_0) + p_0]^{0,18}};$$

после соответствующих преобразований получим

$$\Delta = \frac{\varepsilon_{r0} - C}{1 + \varepsilon_{r0}} \left\{ h - \frac{1}{0,82(\gamma_r - 2\tau_0)} \left[(p_0 + h(\gamma_r - 2\tau_0)) \left(\frac{p_0}{p_0 + h(\gamma_r - 2\tau_0)} \right)^{0,18} - p_0 \right] \right\}. \quad (4.29)$$

Из уравнения (4.29) можно определить величину относительной деформации $\delta_x = \frac{\Delta}{h}$. Разделив правую часть уравнения на h , получим

$$\delta_x = \frac{\varepsilon_{r0} - C}{1 + \varepsilon_{r0}} \left\{ 1 - \frac{1}{0,82h(\gamma_r - 2\tau_0)} \left[(p_0 + h(\gamma_r - 2\tau_0)) \left(\frac{p_0}{p_0 + h(\gamma_r - 2\tau_0)} \right)^{0,18} - p_0 \right] \right\}. \quad (4.30)$$

Цементный гель может претерпевать пластические деформации при коагуляционном самоуплотнении лишь в том случае, если из него будет отжиматься жидкость, разобещающая сольватированные частицы твердой фазы. Предельное значение X , при котором практически уже не происходит самопроизвольное коагуляционное стяжение объема цементного геля, соответствует 1; этому значению X соответствует коэффициент пористости C , равный $\varepsilon_{г.н.}$.

Самоуплотнение в тиксотропных гелях названо синерезисом*. Результаты подробного изучения синерезиса приведены в работе [76], согласно которой студнеобразование и синерезис — явления одного и того же порядка и представляют собой отдельные стадии процесса старения коллоидных систем**. Скорость синерезиса зависит в первую очередь от расстояния между частицами, т.е. от их концентрации. Чем выше концентрация геля, тем больше скорость синерезиса и раньше достигается равновесное состояние — завершается индукционный период. Явление синерезиса в коллоидных системах возникает, когда $V_{г} > V'_{т.ф.}$, где $V'_{т.ф.}$ — объем твердой фазы вместе с сольватными оболочками. В связи с этим при $C = \varepsilon_{г.н.}$ относительная деформация сжатия объема цементного геля при самоуплотнении его $\delta_x = 0$, так как в этом случае $V_{г} = V'_{т.ф.}$ и $\tau > 1 \gamma_{г.}$.

Коагуляционное уплотнение концентрированных гелей вследствие сближения частиц способствует, кроме всего прочего, уменьшению пористости. Подставляя в (3.25) $C = \varepsilon_{г.н.}$ и $p = p_c$, после преобразования получим

$$\varepsilon_{г} = \varepsilon_{г.н.} + (\varepsilon_{г0} - \varepsilon_{г.н.}) \left\{ \frac{1}{0,82 h (\gamma_{г} - 2\tau_0)} \times \right. \\ \left. \times \left[(P_0 + h (\gamma_{г} - 2\tau_0)) \left(\frac{P_0}{P_0 + h (\gamma_{г} - 2\tau_0)} \right)^{0,18} - P_0 \right] \right\}. \quad (4.31)$$

Вычислив по зависимости (4.31) значения коэффициента пористости, можно определить $(B/C)_{ост}$ или $X_{ост}$ при известном $K_{н.г.}$.

* Это явление впервые описано Грэмом.

** Старение коагуляционных систем — это самопроизвольно протекающий процесс, направленный в сторону достижения «пассивности» системы по отношению к внешним воздействиям и различным превращениям.

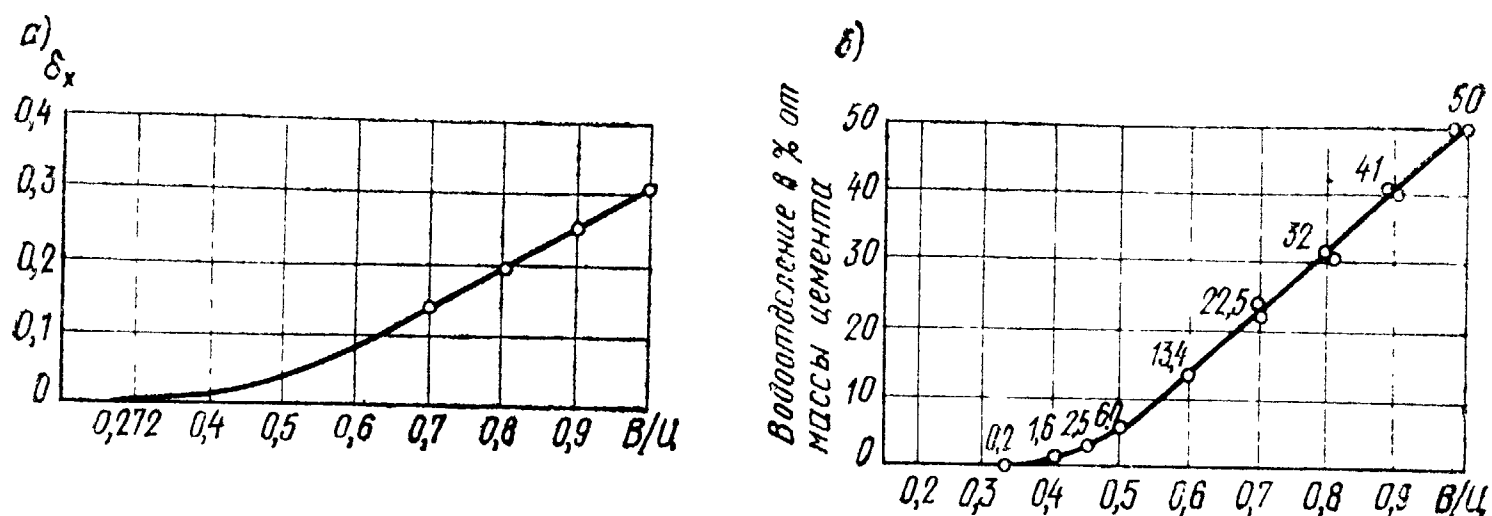


Рис. 4.14. Кинетика относительной деформации (а) и водоотделения (б) при коагуляционном уплотнении цементного геля

Анализируя выражения (4.30) и (4.31), можно заключить, что коагуляционное самоуплотнение цементного геля обуславливается его структурными особенностями: пористостью, сопротивлением сжатию и сдвигу, а также другими факторами, косвенно учитываемыми в приведенных выше зависимостях.

В подтверждение изложенного приведем экспериментальные данные, иллюстрирующие кинетику относительной деформации δ_x и водоотделения в зависимости от водоцементного отношения (рис. 4.14, а и б).

Количество отслаивающейся жидкости зависит от начального ее содержания в цементном геле и адсорбционной способности цемента, т.е. от B/C затворения. При $B/C \leq 1,65 K_{н.г}$ ($K_{н.г} = 0,3$) жидкость отжимается в небольшом количестве, в то время как при $B/C = 1,65 K_{н.г}$ — это явление прогрессирует (рис. 4.14, б).

В последнем случае жидкость отделяется вначале вследствие седиментации цементных флокул, находящихся в жидкой среде во взвешенном состоянии. После восстановления связности системы уплотнение осадка с дополнительным отжатием воды обуславливается, как уже было отмечено, развитием коагуляционных процессов под влиянием сил сцепления и силы тяжести (собственной массы).

По идентичной кривой изменяется относительная деформация цементного геля при коагуляционном самоуплотнении (см. рис. 4.14, а): до $1,65 K_{н.г}$, т.е. $B/C = 0,5$, объем цементного геля уменьшается незначительно; при $B/C > 1,65 K_{н.г}$ вследствие выпадения седиментационного осадка значения δ_x с увеличением избыточного водосодержания в разобщенной структуре системы цемент+

+вода существенно возрастают. Каким образом, в точке, соответствующей $1,65 K_{н.г}$, цементный гель претерпевает качественные структурные изменения, которые также присущи цементному камню и бетону.

В соответствии с теоретическими представлениями, математическими зависимостями и экспериментальными данными заключаем, что пористость сформировавшейся коагуляционной структуры цементного геля определяется остаточным значением B/C , которое устанавливается в основном в начале индукционного периода, так как к моменту его окончания не происходит дополнительного водоотделения.

Максимальная контракция объема цементного геля проявляется перед началом индукционного периода и к его окончанию объемные изменения практически завершаются. Сложившееся к этому моменту пространственное взаиморасположение частиц твердой фазы в стадии упрочнения цементного геля сохраняется, а изменения претерпевает в основном структура пор, так как по мере окаймления цементных ядер (непрогидратированных до конца частиц) кристаллогидратными образованиями сечения пор уменьшаются. Таким образом, стало уже непреложным фактом, что коагуляционная структура цементного геля, сформировавшаяся в течение индукционного периода, предопределяет при прочих равных условиях физико-механические свойства цементного камня. Можно сказать, что последний как бы наследует все особенности коагуляционной структуры цементного геля.

Глава 5

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

5.1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦЕМЕНТА С ВОДОЙ

Дальнейшее развитие процесса состоит в трансформации цементного геля, постепенно утрачивающего свои обратимые тиксотропные свойства в искусственный камень. В отличие почти от всех реальных твердых тел, окаменение цементного геля сопровождается в естест-

венных температурно-влажностных условиях постепенным увеличением прочности практически до одного года. При повышенной температуре и влажности среды процесс этот значительно ускоряется и уже через несколько часов прочность цементного камня достигает значительной величины. С другой стороны, рост прочности цементного камня может полностью приостановиться или смениться ее спадом, если при твердении произойдет интенсивная миграция жидкости из цементного камня во внешнюю среду. Из этих общеизвестных наблюдений следует, что превращение цементного геля в твердое тело происходит вследствие образования специфической кристаллогидратной структуры, природа которой все еще недостаточно полно вскрыта.

В соответствии с данными работы [12], физико-химические и физические превращения можно с известными упрощениями представить в виде двух последовательно протекающих процессов: связывания воды твердой фазой и возникновения ионной структуры кристаллогидратных образований. Поскольку растворителем является вода, а на поверхности частиц твердой фазы образуются одни и исчезают другие ионы с различными координационными числами, то это должно сопровождаться изменением соотношения количеств свободной и связанной воды в цементном геле.

Пусть исходное число молекул в свободной воде равно n_0 , а к моменту времени t число молекул в свободной воде W , связанной воде W_c и концентрация ионов твердой фазы в растворе электролита соответственно равны: n , n_c и n_r . В таком случае, согласно [84], кинетическая схема возникающих в цементном геле процессов может быть представлена в виде



где k_1 и k_2 — константы скорости реакции.

Скорости реакции равны:

$$-dn/dt = k_1 n; \quad (5.2)$$

$$-dn_r/dt = k_2 n_r - k_1 n. \quad (5.3)$$

Интегрируя (5.2), получим

$$n = n_0 e^{-k_1 t}. \quad (5.4)$$

Подставляя (5.4) в (5.3), имеем

$$-dn_r/dt = k_2 n_r - k_1 n_0 e^{-k_1 t}. \quad (5.5)$$

Решая уравнения (5.5), получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} n_r &= e^{-k_2 t} \int e^{k_2 t} k_1 n_0 e^{-k_1 t} dt + C_{\Pi} e^{-k_2 t} = \\ &= k_1 n_0 e^{-k_2 t} \left(e^{(k_2 - k_1)t} dt + C_{\Pi} e^{-k_2 t} = \right. \\ &= k_1 n_0 e^{-k_2 t} \frac{e^{(k_2 - k_1)t}}{k_2 - k_1} + C_{\Pi} e^{-k_2 t}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

При $t=0$ и $n_r=0$ находим постоянную интегрирования:

$$C_{\Pi} = - \frac{k_1}{k_2 - k_1} n_0, \quad (5.7)$$

откуда окончательно

$$n_r = n_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (5.8)$$

Принимая $n_0 = n + n_r + n_c$ и используя найденные значения для n и n_r , получим

$$n_c = n_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right). \quad (5.9)$$

Из графической интерпретации уравнения (5.9) следует (рис. 5.1, а), что число молекул свободной воды n экспоненциально убывает со временем, при этом концентрация ионного раствора электролита n_r в момент времени t_1 достигает максимума, и затем также снижается. Одновременно происходит интенсивное связывание воды, достигающее максимальной скорости при t_1 . Анализируя далее графики на рис. 5.1, а, убеждаемся в том, что с увеличением константы скорости физико-химических превращений момент времени t_1 сдвигается влево (см. также кривые электросопротивления на рис. 4.7). Из этого следует, что когда в системе вся жидкая фаза находится в связанном состоянии, чему соответствует значение $X=0,876$, время t_1 приближается к t_0 и период, в течение которого цементному гелю еще присущи обратимые тиксотропные свойства, уменьшается.

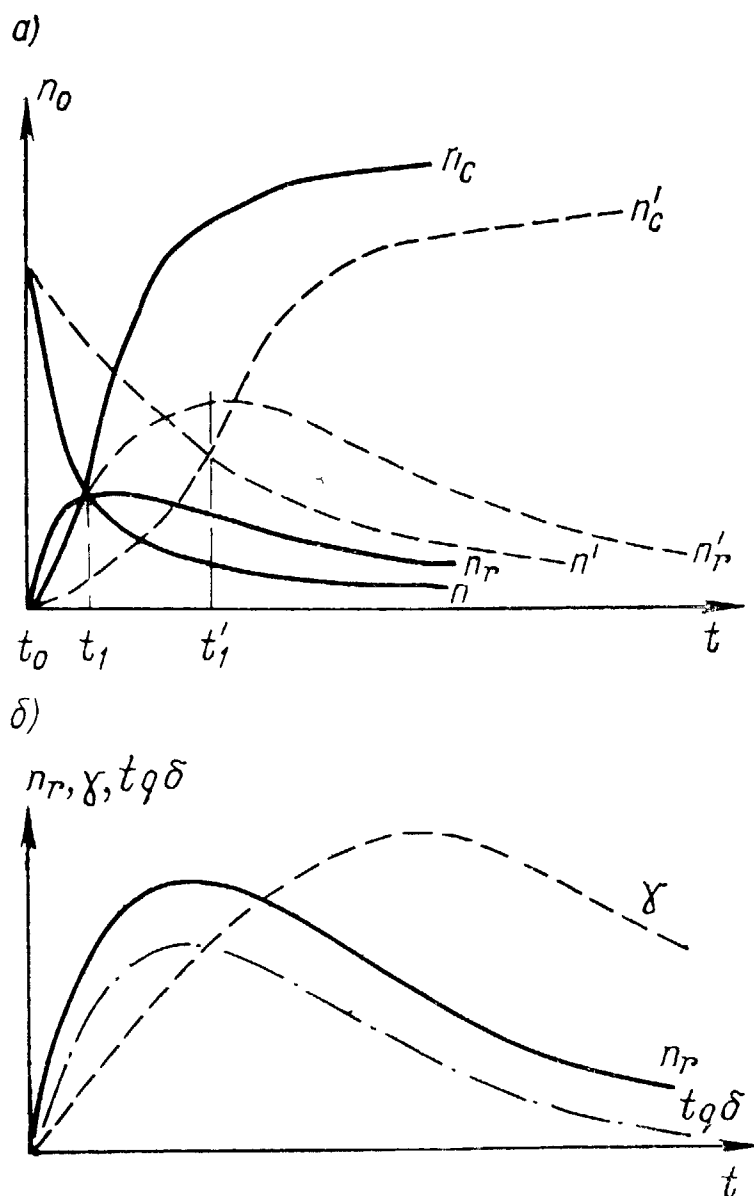


Рис. 5.1. Кинетика коагуляционного структурообразования

а — изменение количества свободной воды n ; связанной воды n_c и концентрации раствора n_r ; б — изменение электропроводности γ ; диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и n_r

Физически время t_1 , как это показано в работе [91], соответствует окончанию индукционного периода, о чем можно судить по кривым изменения концентрации ионного раствора n_r , электрической проводимости γ_i и диэлектрической характеристике $\text{tg } \delta$ цементного геля (рис. 5.1, б).

С момента времени $t > t_1$ начинается процесс кристаллизационного структурообразования цементного камня, прочность которого при прочих условиях определяется концентрацией кристаллогидратных образований (между ними возникают необратимые силы взаимодействия ион-дипольные и ион-ионные).

В период, соответствующий максимальной концентрации ионного раствора, начинается сложный переходный процесс, обусловленный термодинамической неустойчивостью.

Количество вступивших во взаимодействие молекул n_w зависит от общего числа молекул n_Σ , времени протекания процесса t и константы кристаллизации k_3 :

$$dn_w = -k_3 n_\Sigma dt. \quad (5.10)$$

Знак минус означает, что с течением времени количество молекул, способных образовать кристаллогидратную структуру, уменьшается. Интегрируя (5.10), получаем

$$n_w = n_\Sigma e^{-k_3 t}. \quad (5.11)$$

Скорость роста центров кристаллизации будет определяться многими факторами. Общее изменение термодинамического потенциала цементного геля в момент вре-

мени t_1 связано с работой, необходимой для образования центров кристаллизации A_k , которая зависит в основном от объемного и межфазного поверхностного натяжения. Вероятность флуктуационного возникновения центров кристаллизации, согласно теории Фольмера, определяется выражением (4.1). Для вычисления скорости зарождения центров кристаллизации необходимо учесть, что подвижность ионов в растворе пропорциональна $e^{-E_a/KT}$, где E_a — энергия активации. Поэтому скорость зарождения центров кристаллизации может быть, согласно (4.3), представлена в виде

$$v_{ц.к} = C_k e^{-\frac{A_k + E_a}{KT}}.$$

Показатели степени являются сложной флуктуацией времени. Очевидно, что прочность новообразований цементного камня $R_{н.ц.к}$ определится количеством возникших связей в единице объема $n_{ц.к}$ и прочностью отдельной связи $\Delta R_{ц.к}$. Учитывая, что их количество будет пропорционально числу молекул, вступивших во взаимодействие, и скорости образования центров кристаллизации, получим уравнение, выражающее зависимость прочности новообразований в цементном камне от времени:

$$R_{н.ц.к} = k_1 n_{\Sigma} \Delta R_{ц.к} \left(1 - C_k e^{-\frac{A_k + E_a}{KT}} + e^{-k_3 t} \right). \quad (5.12)$$

На рис. 5.2, а изображены кривые, построенные по уравнению (5.12), согласно которым прочность новообразований цементного камня $R_{н.ц.к}$ возрастает с уменьшением числа свободных молекул n_w и увеличением количества центров кристаллизации $n_{ц.к}$ с течением времени.

Максимальная скорость прироста прочности $\max \frac{dR_{н.ц.к}}{dt}$ соответствует предельному количеству центров кристаллизации $\frac{dn_{ц.к}}{dt} = 0$ в момент времени t_2 , после которого кривые n_w и $n_{ц.к}$ монотонно убывают, а прочность новообразований асимптотически приближается к некоторому значению R . Нетрудно заметить, что характер изменения во времени теоретической кривой $R_{н.ц.к}$ и экспериментальной $R_{сж}$ идентичен.

Совмещение во времени графиков 5.1, а и 5.2, а позволяет наглядно проследить качественную картину по-

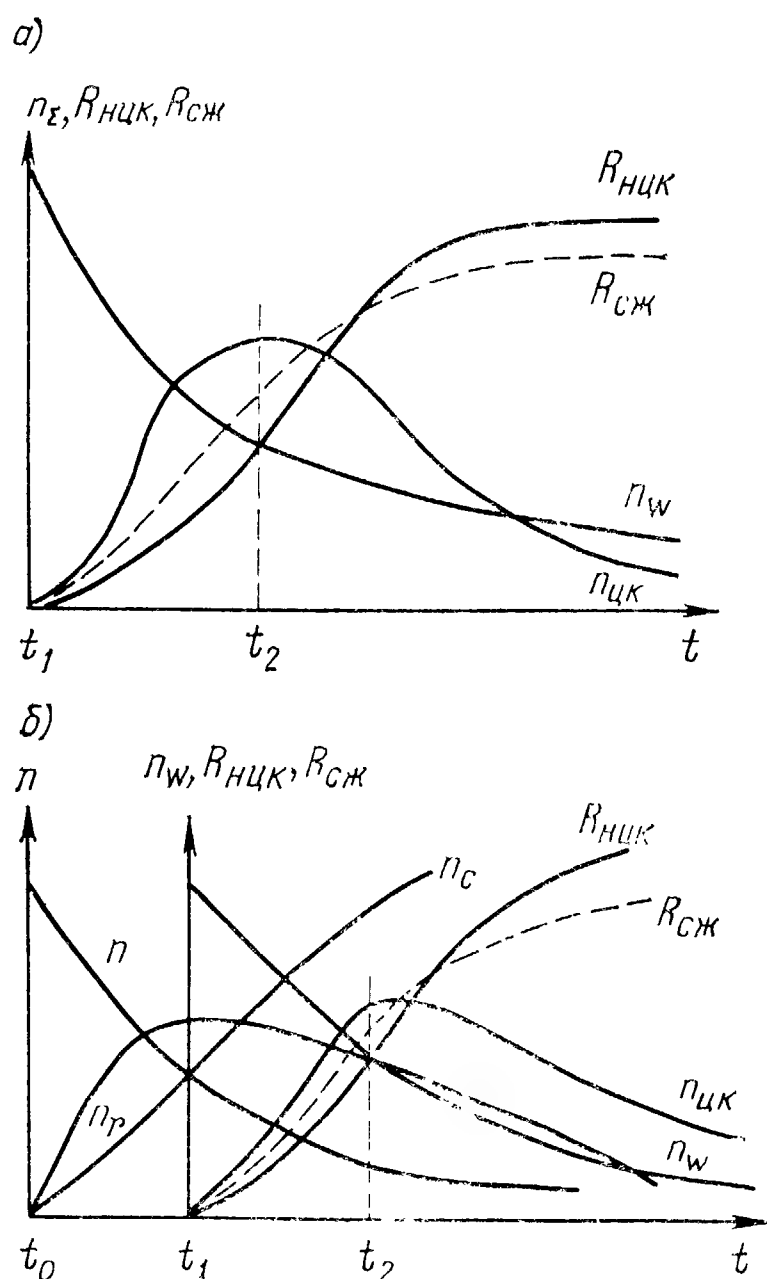


Рис. 5.2. Кинетика образования кристаллогидратной структуры цементного камня

а — изменение количества свободных молекул n_w ; центров кристаллизации $n_{ц.к}$; прочности новообразований $R_{н.ц.к}$ и прочности цементного камня при сжатии $R_{сж}$; б — коагуляционное (от t_0 до t_1) и кристаллизационное (от t_1 до t_2) структурообразование

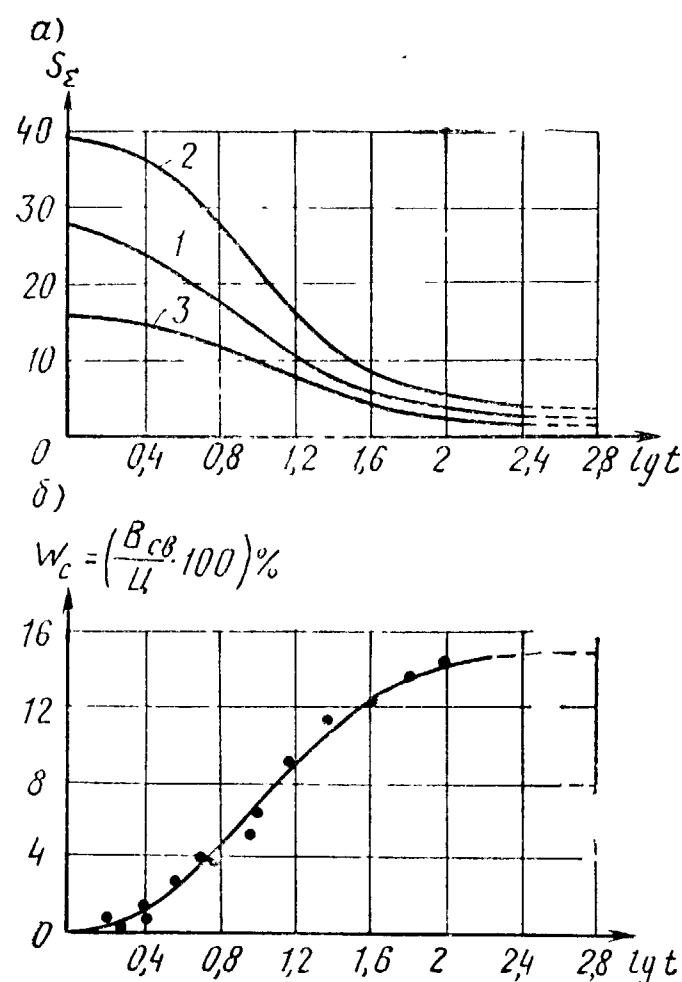


Рис. 5.3. Кинетика поглощения радиоволн СВЧ при связывании воды в процессе упрочнения бетона

а — изменение во времени ослабления СВЧ: 1 и 2 — в цементном камне при $(B/U)_r = 0,27$ и $0,364$; 3 — в бетоне при $(B/U)_б = 0,364$; б — изменение количества связанной воды при твердении

степенного перехода цементного геля из вязкопластического состояния в твердое тело (рис. 5.2, б). Интервал времени t_0 — t_1 характеризуется резким уменьшением количества «свободной» воды n , ростом концентрации электролита в растворе n_r и физико-химическим связыванием воды n_c поверхностями твердой фазы в цементном геле. Как было показано, эти процессы обуславливают конец формирования коагуляционной структуры цементного геля. Далее в интервале времени t_1 — t_2 происходит интенсивное уменьшение числа свободных молекул n_Σ в пересыщенном растворе (микрoгеле) из-за возникнове-

ния центров кристаллизации, обуславливающих формирование субмикрокристаллической структуры вокруг не до конца прогидратированных частиц цемента. Одновременно с этим возрастает количество и увеличивается прочность связей между кристаллическими новообразованиями, что приводит с течением времени к росту их интегральной прочности $R_{н.д.к.}$.

Кинетику связывания воды в цементном геле при $B/C=0,27$ и $0,364$ ($K_{н.г.}=0,27$) исследовали с помощью установки СВЧ со стандартной измерительной аппаратурой трехсантиметрового диапазона [17]. Для уменьшения влияния влажности воздуха на влагосодержание цементного геля кювету с исследуемым объектом герметизировали и вместе с передающей и приемной антеннами помещали в термостат, в котором поддерживали постоянную температуру. В указанных условиях опыта процесс можно считать изотермическим, если пренебречь внутренним тепловыделением. В герметизированной кювете цементный гель твердел при температуре 293 К в течение 28 сут. В определенные промежутки времени снимали показания прибора, характеризовавшие кинетику ослабления энергии радиоволн СВЧ, по соответствующим ее параметрам рассчитывали количество связанной воды и определяли его экспериментально методом прокаливания.

Кривые, изображенные на рис. 5.3, а, показывают, что энергия СВЧ в твердеющем цементном геле монотонно убывает и с течением времени асимптотически приближается к некоторой постоянной величине. Сопоставляя их с теоретической кривой (рис. 5.3, б), на которой точками обозначены опытные данные, полученные при прокаливании образцов, замечаем, что ослабление энергии радиоволн СВЧ сопровождается интенсивным связыванием воды, которое также с течением времени асимптотически затухает, приближаясь к постоянной величине. Отсюда следует, что теоретические кривые на рис. 5.2, а полностью соответствуют приведенным экспериментальным данным и выражают закономерности образования новых фаз, способствующих упрочнению микроструктуры цементного геля.

Прочность кристаллогидратной структуры не определяет непосредственно прочность цементного камня, так как она ослабляется технологическими порами, число и размер которых зависят от методов уплотнения цемент-

ного геля. Как следует из приведенных ранее данных, вид кристаллизационной структуры и ее физико-механические свойства имеют наследственный характер и определяются плотностью сформировавшейся коагуляционной структуры цементного геля.

Из-за несовершенства коагуляционного структурообразования цементного геля при спонтанном протекании процесса в последующем не полностью реализуются потенциальные свойства кристаллизационной структуры цементного камня. Если же в момент t_1 тиксотропно разрушить силы связи в цементном геле, тогда при их восстановлении создадутся условия для активизации сил взаимодействия между частицами твердой фазы и упрочнения микроструктуры цементного камня, поэтому возрастает плотность коагуляционной структуры и в результате этого прочность цементного камня.

Далее будет показано, что время t_1 , при котором вся жидкая фаза адсорбционно связана, характеризует такое физическое состояние коагуляционной структуры цементного геля, когда энергия, затраченная на его обработку (уплотнение), дает максимальный эффект для повышения физико-механических свойств цементного камня (бетона).

В соответствии с теоретическими представлениями о кристаллизации из раствора, результатами исследований электропроводности цементного геля и математическим обоснованием механизма его твердения образование пересыщенного ионного раствора сопровождается интенсивным связыванием жидкой фазы, достигающим максимальной скорости к окончанию индукционного периода. К этому времени в цементном геле капельная жидкость практически отсутствует, так как вся она адсорбционно связывается с твердой фазой. В таком случае зародыши кристаллизации и сами кристаллогидратные комплексы могут образовываться только на поверхности подложки, т. е. первичной цементной частицы. Кстати, это условие является необходимым, поскольку в противном случае нарушалось бы энергетическое равновесие в системе цементное ядро—новообразования.

В теории твердения водных композиций из вяжущих веществ все еще дискуссионным остается представление о механизме перехода составляющих их минералов в раствор. Одни полагают, что это происходит по твердофазной — топохимической схеме гидратации при диффу-

зии воды в кристаллы (поверхностная и объемная диффузия), а другие придерживаются растворного механизма, при котором первичные акты начинаются на границе раздела фаз и заканчиваются в растворе. Как видно, между этими двумя механизмами нет столь принципиального различия. В обоих случаях растворение (диссоциация минералов на ионы) немислимо без непосредственного взаимодействия твердой и жидкой фаз по поверхности их контакта.

Ранее было оговорено, что неизменными условиями превращения цементного геля в прочное камневидное капиллярно-пористое тело служат высокая начальная концентрация твердой фазы и формирование коагуляционной структуры при завершении индукционного периода. Если эти условия соблюдаются, тогда пересыщение должно наступать в прилегающем к частице слое и кристаллизации по подложке, т. е. частица вяжущего будет окружена слоем новообразований. Между тем имеются доводы не в пользу описанного механизма гидратации: во-первых, полагают, что адсорбционный слой воды, непосредственно прилегающий к цементной частице, имеет пониженную диэлектрическую проницаемость, а следовательно, и низкую растворяющую способность; во-вторых, считают, что слой новообразований, окружающий ядро твердой фазы, препятствует диффузии жидкости и дальнейшей гидратации.

При рассмотрении кинетики электропроводности цементного геля было показано [11], что вокруг цементных частиц гидратные оболочки образуются не сразу, а спустя некоторое время. В связи с этим надо полагать, что успевают диссоциировать на ионы те минералы — кристаллы, у которых энергия связи ниже, чем энергия водородной связи. Следовательно, на поверхности цементных частиц образуются не водные оболочки, а слои жидкости, содержащие анионы и катионы. Естественно, что в этом случае речь должна идти о диэлектрической проницаемости не воды, а ионного раствора, которая меньше, чем воды, однако, как это было отмечено, ее растворяющая способность из-за этого изменяться не может.

Рассмотрим теперь кинетику гидратации при образовании ядра-пленки из новообразований определенной толщины вокруг цементной частицы в свете представлений, приведенных в работе [115].

Образующийся в течение индукционного периода гидрат состава $3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ трансформируется затем в свою метастабильную форму $1,6 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вследствие выделения из него ионов Ca^{++} и диффузии молекул воды. В дальнейшем такой гидрат превращается в микрогель (тоберморитовый гель) состава $2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Эти переходы происходят по типу твердофазной реакции и сопровождаются уплотнением (контракцией) продуктов гидратации вокруг частиц цемента — ядер, что замедляет диффузию, которая протекает в противоположных направлениях, причем наружу диффундируют ионы кальция, а внутрь — вода. К концу затухающего периода гидратации во внешней части внутреннего слоя состав гидрата характеризуется соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,6$, а во внутренней — $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$. Отсюда заключают, что растворный механизм гидратации и топохимический могут проявляться параллельно или же чередоваться между собой. Этот вывод корреспондируется с представлением о растворяющей способности ионного раствора.

Уместно также отметить, что топохимические процессы играют определенную роль при взаимодействии C_2S с водой. При затворении водой минерала типа $\beta\text{-C}_2\text{S}$ на частицах возникает адсорбционный слой жидкости и в контакте между ними происходит топохимическая реакция, при которой диссоциируют ионы Ca^{++} и возникает гидросиликат. В его состав входят кислые силикат-анионы $\text{H}_2 \cdot \text{SiO}_2^-$, способные образовывать водородные связи. При исследовании процесса гидратации цементов, состоящих преимущественно из C_3S , определено также, что образовавшийся в результате взаимодействия ионов Ca^{++} с кремнеземом гидросиликат прочно связан с исходной цементной частицей и создает на нем оболочку [75]. Дальнейший ход гидратации рассматривается с учетом наличия этой оболочки, а закономерности этого процесса объясняют законами диффузии через полупроницаемую оболочку, которую считают слоем образовавшегося гидросиликата.

Механизм гидратации портландцемента представляется следующим образом. Образованию на поверхности исходных частиц цемента полупроницаемых оболочек предшествует длительный индукционный период, в течение которого создается пересыщенный ионами Ca^{++} рас-

твор. После образования оболочки* диффузия ионов кальция в направлении от цементной частицы к жидкой фазе продолжается со сравнительно высокой скоростью, а после насыщения раствора происходит обратный процесс диффузии, вызванный уменьшением концентрации ионов Ca^{++} из-за образования кристаллогидратов (в частности, гидросиликата) в толще цементной частицы под оболочкой. Вторично образующиеся кристаллогидраты на определенной стадии разрушают первичную оболочку, и это обуславливает начало основного периода гидратации. Таким образом, указанные исследования подтверждают факт образования вокруг исходных цементных частиц кристаллогидратных оболочек, определяющих при прочих равных условиях специфику структуры цементного камня. Следовательно, твердение системы «цемент+вода» может происходить как по топохимическому реакционному механизму, так и по растворному. Все зависит от концентрации и дисперсности частиц цемента.

Отсюда следует, что общее водосодержание в цементном геле непосредственно на физико-химические процессы не влияет, и образующееся на определенной стадии в пересыщенном ионном растворе гелеподобное вещество, которое превращается затем в кристалл, окаймляет непрогидратированные до конца цементные частицы (ядра) оболочками. Толщина таких реакционных каемок и их суммарный объем в цементном камне зависят от толщины сольватных оболочек и объема всей связанной в цементном геле воды. Объем новообразований возрастает пропорционально скорости гидратации, и по мере углубления этого процесса реакционные каемки утолщаются. Так как объем комплекса увеличивается при неизменно сохраняющейся массе цементной частицы, плотность его соответственно уменьшается, поэтому объем комплекса получается больше первичной цементной частицы, но несколько меньше ее объема вместе с сольватной оболочкой из-за контракции объема новообразования (рис. 5.4, а).

Толщина слоя и пористость новообразований значительно влияют на плотность и прочность цементного кам-

* Отрицательно заряженные цементные частицы служат источником того, что положительно заряженные зародыши кристаллов и кристаллогидраты располагаются в непосредственной близости от поверхности исходных частиц, образуя вокруг них оболочки.

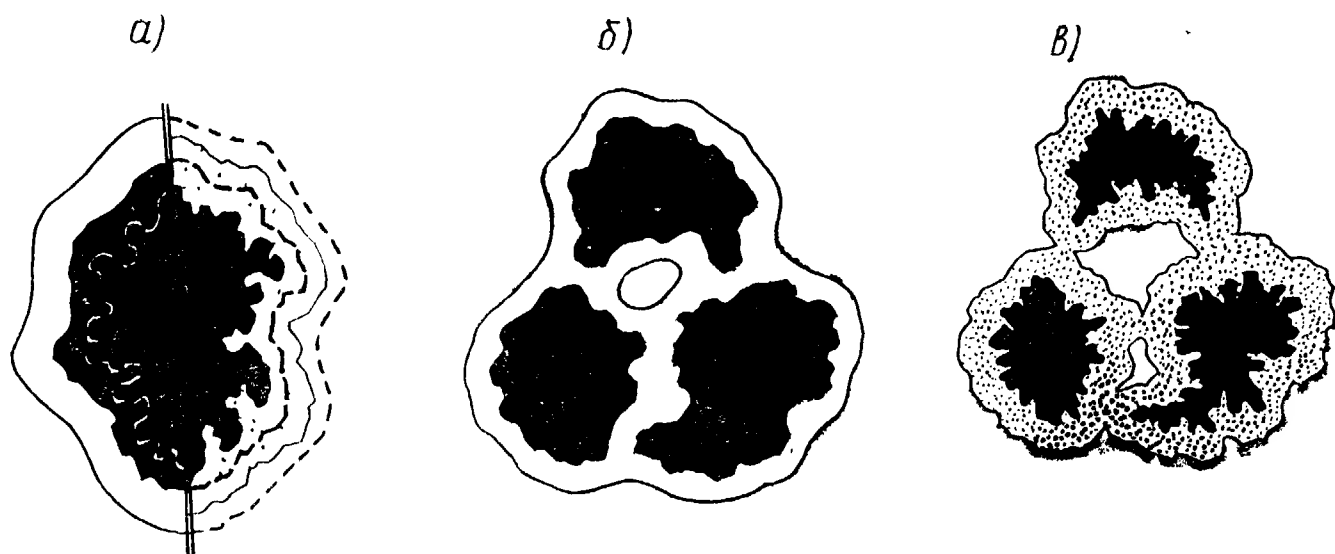


Рис. 5.4. Стадии структурообразования цементного камня
 а — схема фазовых превращений; б — при образовании коагуляционной структуры; в — при формировании кристаллогидратной структуры

ня; с уменьшением пористости реакционных каемок возрастает их прочность и вместе с этим прочность «спаек» между отдельными структурными элементами. Температура и влажность среды могут ускорить, замедлить или вовсе приостановить микрогелеобразование и кристаллизацию. Влияние указанных факторов сказывается в конечном итоге на количестве новообразований, толщине и плотности реакционных каемок в цементном камне.

В свете изложенного структуру цементного камня можно с полным основанием квалифицировать как «микробетон», считая, однако, что «заполнителями» в нем служат непрогидратированные остатки цементных частиц — ядра, а вяжущим являются окаймляющие их значительно менее плотные реакционные каемки, состоящие из новообразований, постепенно упрочняющихся с течением времени (рис. 5.4, б). Следовательно, упрочнение цементного камня сопровождается изменением (уменьшением) пористости, сложившейся в стадии формирования коагуляционной структуры цементного геля (рис. 5.4, в), из-за уменьшения плотности (увеличения объема) твердой фазы. Для подтверждения правильности выдвинутой точки зрения приведем следующие доказательства.

Выделим мысленно некоторый объем цементного камня V_k и обозначим объем его пор и объем твердой фазы соответственно через $V_{п}$ и $V_{т.ф.}$. В таком случае, согласно (3.1), можем написать

$$V_k = V_{п} + V_{т.ф.}$$

Отношение $m_k = V_{п}/V_k$ определяет собой объем пор в единице объема цементного камня, т. е. пористость. От-

ношение $m_{т.ф} = V_{т.ф}/V_k$ выражает объем твердой фазы в единице объема цементного камня. Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} m_k + m_{т.ф} &= 1; \\ m_k &= 1 - m_{т.ф}. \end{aligned} \right\} \quad (5.13)$$

Если исходить из того, что $\rho_{ц}$ и C — плотность частиц и весовой расход цемента; $\rho_{и}$ и $V_{и}$ — истинная объемная масса и физический объем цемента, а $\rho_{т.ф}$ — плотность твердой фазы в цементном камне и что при его упрочнении масса цемента не изменяется, а объем новообразований не должен превышать объема пор в цементном геле, то, согласно положениям работы [14], можно составить равенство

$$\rho_{ц} V_{и} = \rho_{т.ф} V_{т.ф}. \quad (5.14)$$

Если подразумевать под $V_{и}$ объем предельно плотноупакованных частиц цемента (сухих) с порами между ними, т. е. пористостью m_c , то связь между абсолютным объемом $V_{абс}$ и $V_{и}$ выражается зависимостью

$$V_{абс} = V_{и} (1 - m_c).$$

Подставляя вместо $V_{и} = C/\rho_{и}$ и решая (5.14) относительно $V_{т.ф}$, получим

$$V_{т.ф} = (\rho_{ц} C)/(\rho_{и} \rho_{т.ф}). \quad (5.15)$$

Внося (5.15) в выражение для $m_{т.ф}$, можно написать:

$$m_{т.ф} = (\rho_{ц} C)/(\rho_{и} \rho_{т.ф} V_k). \quad (5.16)$$

Тогда, согласно выражению (5.13), имеем

$$m_k = 1 - \frac{\rho_{ц} C}{\rho_{и} \rho_{т.ф} V_k}. \quad (5.17)$$

Концентрационный объем цементного геля после окончания индукционного периода в процессе твердения изменяется весьма несущественно, поэтому вместо V_k в (5.17) можно внести выражение (1.18), тогда получим

$$m_k = 1 - \frac{\rho_{ц} C}{\rho_{т.ф} \rho_{и} C \left[\frac{1}{\rho_{и}} + K_{н.г} (X - 0,292) \right]}.$$

Второе слагаемое в квадратных скобках, помноженное на $\rho_{и}$, как следует из ранее изложенного, равно коэффициенту пористости цементного геля $\varepsilon_{г}$. После преобразований окончательно можно написать:

$$m_k = 1 - \frac{\rho_{ц}}{(1 + \varepsilon_{г}) \rho_{т.ф}}. \quad (5.18)$$

В зависимости от способа уплотнения цементного геля коэффициент пористости может быть вычислен по следующим зависимостям:

$$\varepsilon_{\Gamma} = \rho_{\text{и}} K_{\text{н.г}} (X_{\text{ост}} - 0,292) \text{ и } \varepsilon_{\Gamma} = \rho_{\text{и}} K_{\text{н.г}} (X_{\text{ост}} - 0,396),$$

где $X_{\text{ост}}$ — совпадает с остаточным значением B/C , соответствующим завершению процесса самоуплотнения или окончанию уплотнения цементного геля под механическим воздействием.

Из анализа формулы (5.18) следует, что пространственное взаиморасположение частиц цемента, сложившееся после уплотнения цементного геля в процессе его твердения, не изменяется. Этот важный вывод может быть подтвержден еще и тем, что, поскольку в ранней стадии коагуляционного структурообразования цементного геля фазовые превращения выражаются в основном насыщением сольватных оболочек ионами Ca^{++} , то $\rho_{\text{т.ф}} \approx \rho_{\text{ц}}$; из формулы (5.18) получим $m_{\text{к}} = m_{\text{г}}$, т. е.

$$m_{\text{г}} = \varepsilon_{\Gamma} / (1 + \varepsilon_{\Gamma}).$$

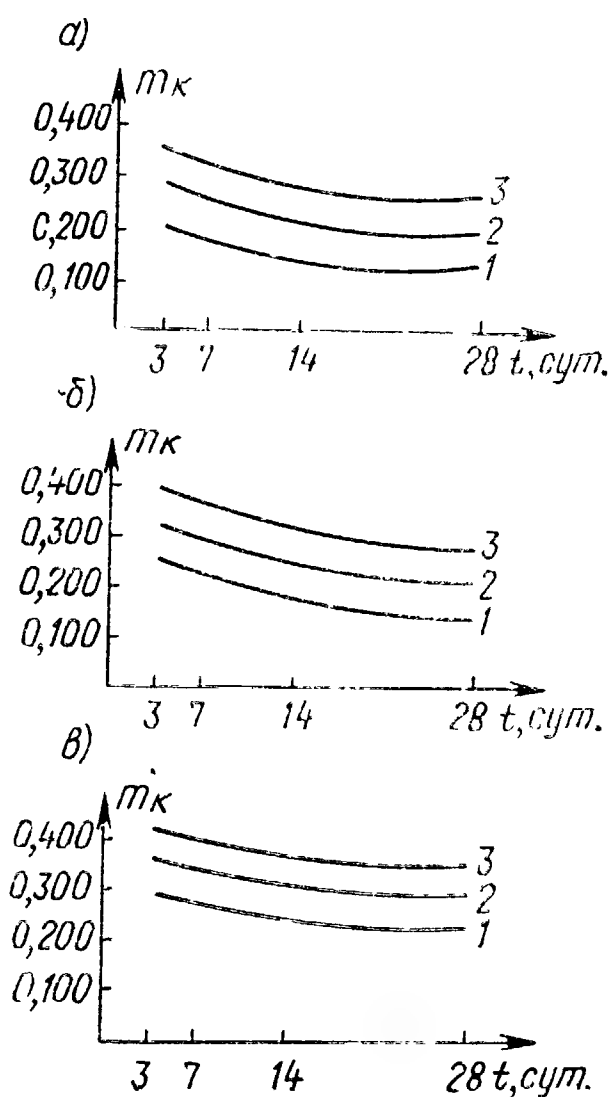


Рис. 5.5. Изменение пористости цементного геля при фазовых превращениях

а — твердение в воде; б — в стандартных условиях; в — в воздушно-сухих условиях. 1, 2 и 3 — при $X = 1; 1,2$ и $1,4$ ($K_{\text{н.г}} = 0,27$) соответственно

Отсюда заключаем, что пористость цементного камня изменяется из-за уменьшения межзернового пространства (занятого в цементном геле сольватной и свободной водой) в процессе формирования вокруг цементных ядер оболочек-каемок из кристаллогидратных комплексов.

Анализ формулы (5.18) показывает, что новообразования возникают на фоне сольватных оболочек. Если предположить, что межпоровое пространство заполнено новообразованиями, тогда пористость цементного камня должна равняться нулю или быть близкой к нему. Между тем, согласно (5.18), это условие удовлетворяется при $\varepsilon_{\Gamma} = 0$ и $\rho_{\text{т.ф}} = \rho_{\text{ц}}$, т. е. когда сухой цементный порошок абсо-

лютно плотно запрессован. Во всех остальных случаях, когда цемент взаимодействует с водой, пористость цементного камня нулю равняться не может, так как частицы цемента раздвигаются сольватными оболочками, а при $X > 1$ еще и свободной жидкостью.

Влияние условий и продолжительности твердения на пористость цементного камня интегрально отражается на величине $\rho_{т.ф.}$, а поэтому ее можно расценивать как комплексную характеристику фазовых превращений (рис. 5.5).

Значения m_k , вычисленные по формуле (5.18), в зависимости от $(B/C)_{ост.}$, $K_{н.г.}$, пористости цементного геля, условий и режимов твердения представляются семействами однотипных кривых, удовлетворительно сходящихся с экспериментальными данными (рис. 5.5, а).

Формула (5.18) может быть также использована для вычисления пористости слитного бетона, поскольку при заполнителях из плотных горных пород она определяется пористостью цементного камня.

Исходя из аналогичных предпосылок в работах [51, 52] приведена следующая формула для определения пористости бетона:

$$m_k = \frac{B/C - 0,21 \alpha}{1/\rho_{ц} + B/C}. \quad (5.19)$$

Формула (5.19) получена на том основании, что общий объем пор бетона $P_{общ}$ равен объему неиспаряемой жидкости.

$$P_{общ} = B - 0,84 \omega C, \quad (5.20)$$

где B — объем воды затворения, m^3 на m^3 бетона; $0,84 \omega C$ — объем связанной воды; ω принимается равным 0,15.

Любопытно заметить, что выражение (5.20) приобретает более ясный физический смысл (соблюдается размерность m^3), если представить его в виде

$$P_{общ} = B - \frac{1}{\rho_{ж}} \omega C. \quad (5.21)$$

В формулу (5.20) плотность связанной воды входит в неявном виде; она оценивается величиной $1/0,84 = 1,2 \text{ т/м}^3$, что соответствует вязкопластическим смесям. Учитывая отмеченное, формулу (5.19) можно записать в более общем виде, выразив ее через плотность связанной воды и объемную массу цемента $\rho_{ц}$ в свежееуплотненной бетонной смеси:

$$m_k = \frac{B/C - (\omega C)/\rho_{ж}}{1/\rho_{ц} + B/C}. \quad (5.22)$$

Расчеты, выполненные по формулам (5.18), (5.19) и (5.22), показали близкую сходимость результатов при определении пористости вязкопластических бетонных смесей. Для относительно более «жестких» смесей совпадающие значения получают по формулам (5.18) и (5.22).

Таким образом, из формул (5.19) и (5.22) также следует, что связанная вода характеризуется аномальными свойствами, кристаллогидратная структура формируется на реакционной поверхности цементных частиц и этот процесс зависит не от общего водосодержания цементного геля, а предопределяется объемом связанной воды.

Величина $\rho_{т.ф}$, характеризующая изменение плотности цемента в цементном камне, складывается из плотности ядра $\rho_{я}$ и новообразований $\rho_{н.о}$. Если обозначить через $V_{н.о}$ и $V_{я}$ соответственно объемы новообразований и негидратированной части цемента, можно записать следующие два условия:

$$V_{н.о} \rho_{н.о} = \rho_{ц} (V_{и} - V_{я}); \quad (5.23)$$

$$V_{я} = V_{т.ф} - V_{н.о}. \quad (5.24)$$

Решив (5.23) относительно $V_{я}$, подставив в него значение $V_{н.о}$ из (5.24), вместо $V_{т.ф}$ — его значение из (5.15) и выразив $V_{и} = C/\rho_{и}$, после преобразования получим:

$$V_{я} = \frac{\rho_{ц} C}{\rho_{т.ф} \rho_{и}} \frac{\rho_{т.ф} - \rho_{но}}{\rho_{ц} - \rho_{но}}. \quad (5.25)$$

Тогда, согласно (5.24), будем иметь

$$V_{но} = \frac{\rho_{ц} C}{\rho_{т.ф} \rho_{и}} \left[1 - \frac{\rho_{т.ф} - \rho_{но}}{\rho_{ц} - \rho_{но}} \right], \quad (5.26)$$

или, выражая $V_{н.о}$ через ϵ_r , получим

$$V_{но} = \frac{\rho_{ц} V_{к}}{(1 + \epsilon_r) \rho_{т.ф}} \left[1 - \frac{\rho_{т.ф} - \rho_{но}}{\rho_{ц} - \rho_{но}} \right]. \quad (5.27)$$

Тогда должно соблюдаться следующее равенство:

$$V_{к} = V_{я} + V_{но} + V_{п}. \quad (5.28)$$

Формула (5.27) свидетельствует о том, что объем новообразований зависит от минералогического состава и дисперсности цемента (его реакционной способности), пористости, условий твердения и объема цементного геля (расхода цемента). Так, при полной гидратации цемента $\rho_{т.ф} = \rho_{но}$ и

$$V_{т.ф} = V_{но} = \frac{\rho_{ц} V_{к}}{(1 + \epsilon_r) \rho_{но}}. \quad (5.29)$$

В общем случае при данных ϵ_r и V_k объем новообразований возрастает с уменьшением $\rho_{т.ф}$, т. е. с развитием фазовых превращений. Поскольку $\rho_{т.ф}$ не зависит от общего водосодержания в цементном геле, то при низких значениях $K_{н.г}$ и прочих равных условиях возрастает расход цемента и вместе с этим увеличивается общая концентрация субмикрокристаллов, суммарный объем новообразований и снижается пористость цементного камня. Проиллюстрируем это на примерах.

Рассмотрим изменение параметров, характеризующих фазовые превращения в процессе твердения цементного геля при $X=1$ на двух видах цемента со следующими данными: $\rho_{ц}=3,2$ г/см³; $\rho_{и}=2,72$ г/см³; $K_{н.г}=0,24$ (портландцемент № 1) и $\rho_{ц}=3,05$ г/см³; $\rho_{и}=2,59$ г/см³; $K_{н.г}=0,28$ (портландцемент № 2). При твердении в нормально-влажностных условиях в течение 28 суток экспериментально определено, что для портландцемента № 1 — $\rho_{т.ф}=2,45$ г/см³ и для портландцемента № 2 — $\rho_{т.ф}=2,36$ г/см³. В обоих случаях принимаем $\rho_{но}=2,16$ г/см³ (по Невиллю). Результаты вычислений сведены в табл. 5.1.

ТАБЛИЦА 5.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДЕЮЩЕМ ЦЕМЕНТНОМ ГЕЛЕ

Параметры	Порт- ландце- мент № 1	Порт- ландце- мент № 2	Параметры	Порт- ландце- мент № 1	Порт- ландце- мент № 2
Π , г/см ₃	1,86	1,72	$V_{я}$, см ³	0,252	0,194
ϵ_r	0,47	0,514	m_R	0,106	0,145
$V_{и}$, см ³	0,685	0,665	$\frac{V_{т.ф}}{V_{и}}$	1,30	1,28
$V_{т.ф}$, см ³	0,894	0,855	$\frac{V_{т.ф}}{V_{абс}}$	1,55	1,52
$V_{но}$, см ³	0,642	0,661			

Судя по данным табл. 5.1, адсорбционная способность портландцемента, характеризуемая величиной $K_{н.г}$, существенно влияет на фазовые превращения, которые интегрально отображаются величиной пористости цементного камня. При образовании новых фаз вокруг цементных ядер объем $V_{т.ф}$ возрастает по сравнению с первоначальным объемом $V_{и}$ примерно в 1,3 раза, а относительно абсолютного объема цемента $V_{абс}$ — от 1,52 до 1,55 раза.

Если цементный гель разжижить путем высокочастотного вибрирования, несколько изменятся показатели фазовых превращений в цементном камне. Рассмотрим это на примере с портландцементом № 1 при $\rho_{т.ф} = 2,52 \text{ г/см}^3$, определенном при указанном уплотнении цементного геля, и сравним результаты вычислений с данными табл. 5.1:

$$C = \frac{1}{1/2,72 + 0,24(1 - 0,396)} = 1,95 \text{ г/см}^3; V_{п} = \frac{1,95}{2,72} = 0,716 \text{ см}^3.$$

$$\epsilon_r = (1 - 0,396) 2,72 \cdot 0,24 = 0,393; V_{т.ф} = \frac{3,2 \cdot 1,95}{2,72 \cdot 2,52} = 0,915 \text{ см}^3.$$

$$V_{л} = 0,915 \frac{2,52 - 2,16}{3,2 - 2,16} = 0,33 \text{ см}^3; V_{но} = 0,585 \text{ см}^3.$$

$$m_k = 1 - \frac{3,2}{(1 + 0,393) 2,52} = 0,085; V_{т.ф}/V_{но} = 1,27 \text{ и}$$

$$V_{т.ф}/V_{абс} = 1,5.$$

Раньше было показано, что вследствие пептизации твердой фазы и перераспределения жидкости утоньшаются сольватные оболочки, в связи с чем образуются более плотные реакционные каемки. Об этом свидетельствует изменение $\rho_{т.ф}$ от 2,45 до 2,52 г/см³. В результате увеличивается расход цемента и объем твердой фазы, однако несколько снижаются объем новообразований и пористость цементного камня вследствие более компактного взаиморасположения частиц твердой фазы в цементном геле; соответственно уменьшаются отношения $V_{т.ф}/V_{но}$ и $V_{т.ф}/V_{абс}$.

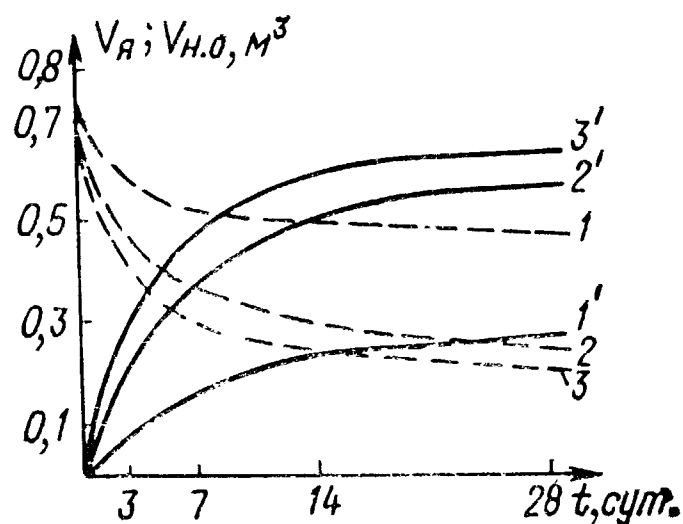


Рис. 5.6. Кинетика $V_{я}$ и $V_{но}$ при $X=1$ ($K_{н.г}=0,27$)

1, 2, 3 и 1', 2', 3' — изменения $V_{я}$ и $V_{но}$ в воздушно-сухих, стандартных и водных условиях твердения соответственно

Изменение $V_{но}$ в процессе твердения цементного камня от перечисленных выше факторов графически изображается экспоненциальными кривыми, аналогичными кривым роста прочности, деформаций усадки и ползучести (рис. 5.6). Однако формальное сходство, в данном случае кривых увеличения объема новообразований и прочности цементного камня (бетона) с течением времени, не

может служить основанием для отождествления явлений, связанных с процессом гидратации и упрочнения структуры материала. Если процесс гидратации вызывается диффузией жидкой фазы в глубь частиц цемента и диссоциацией составляющих его минералов на ионы, то, в отличие от этих явлений, рост прочности цементного камня обуславливается возникновением внутренних сил и их упрочнением. Следовательно, фазовые превращения, способствующие образованию кристаллогидратных комплексов, сами по себе еще не определяют прочности цементного камня. Процессы, происходящие при взаимодействии цемента с водой, могут способствовать трансформации цементного геля в капиллярно-пористое твердое тело и не придавать ему сколь-либо ощутимой механической прочности. Для формирования технических качеств цементного камня фазовые превращения необходимы, однако они еще недостаточны.

5.2. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЦЕМЕНТА НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Исследованиями, описанными в работе [8], показано, что в интервале значений X от 0,876 до 1,65, при которых формируются концентрированные цементные гели, процессы гидратации и кристаллизации протекают практически одинаково. В сильно разбавленных водой цементных суспензиях структурообразование происходит иначе, чем в концентрированных системах. При содержании воды, в 10—30 и более раз превышающем массу или объем твердой фазы, в ней растворяется значительное число цементных частиц, при этом в возрасте 1 сут в структуре цементного камня зарождаются игловидные кристаллические образования, а уже на 3-и и 7-е сутки в поле зрения наблюдаются частицы правильной геометрической формы: квадратные, ромбические и шестиугольные. В концентрированных цементных гелях подобные виды кристаллов не образуются; структура цементного камня состоит из частиц твердой фазы, окаймленных тонкими стекловидными оболочками-каемками, которые, надо полагать, состоят из связанных друг с другом субмикрорекристаллических комплексов, содержащих молекулы воды [153].

Эти наблюдения хорошо согласуются с результатами исследований [87, 153], которыми установлено, что в це-

ментной суспензии с относительно высоким водосодержанием формируются палочкообразные и игловидные кристаллы. Последние кажутся как бы вросшими в пустоты, ранее заполненные водой. При малом количестве воды образуется плотная бесформенная масса, в которой не обнаруживаются кристаллы. Из всего приведенного можно заключить, что количество воды, оставшейся в цементном геле после его уплотнения под влиянием внутренних или внешних сил, в значительной мере влияет на вид структуры цементного камня.

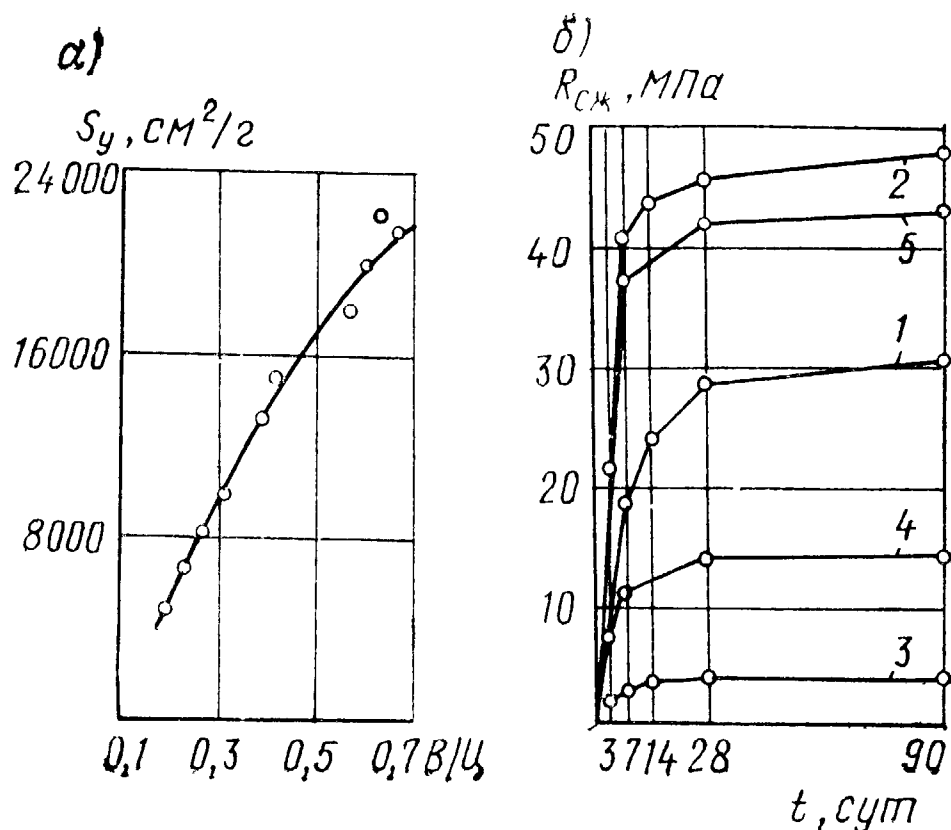
Таким образом, на вопрос о том, образуются ли кристаллогидратные комплексы на поверхности цементных частиц или в пространстве между ними, можно ответить следующим образом. При высокой концентрации цемента новообразования формируются в стесненных условиях в виде субмикрористаллических комплексов на поверхности цементных частиц, т. е. на подложке, а в сильно разбавленных водой системах (суспензиях) зарождаются игловидные и палочкообразные кристаллические формы в пространстве, ранее занятом водой.

При прочих равных условиях «география» и «геометрия» кристаллообразования зависят также от степени дисперсности цементных частиц. Некоторые исследователи полагают, что если из цементной суспензии получить коллоидальный раствор (уже в начальной стадии), можно значительно повысить прочность цементного камня, а следовательно, и бетона. В связи с этим изменяются представления о роли тонкого измельчения твердых тел.

С повышением тонкости помола химический и минералогический составы цемента не изменяются между тем как активность его повышается. Это обстоятельство определило тенденцию к всемерному увеличению дисперсности цемента как при заводском производстве, так и на стадии приготовления и уплотнения цементного геля и бетонной смеси. Для более полного и убедительного раскрытия влияния тонкого измельчения цемента на процессы структурообразования можно привлечь результаты экспериментов, описанных в работах [8, 14]. Под влиянием ультразвукового воздействия на цементный гель он разделяется на два слоя, качественно различающиеся по структуре. В верхнем слое образца за пределом радиуса действия ультразвуковых волн сепарируются наиболее мелкие частицы твердой фазы, вытесненные

Рис. 5.7. Влияние дисперсности цемента на B/C при нормальной густоте цементного геля (а) и прочность цементного камня (б)

Кривые 1, 2, 3, 4, 5—соответственно $S_y = 6830$; 13 500; 22 000; 20 000; 15 000 $\text{см}^2/\text{г}$



под влиянием волнового (радиационного) давления вместе с отжатой водой из подстилающего значительно более плотного слоя.

Отделить цемент в безводном состоянии (после ультразвуковой сепарации) можно при поглощении воды обезвоженным спиртом. Так, цементно-спиртовую суспензию отфильтровали через бумажный фильтр в течение 30 мин, а затем твердую фазу вместе с фильтром помещали в сушильный шкаф и высушивали при $t=379\text{ К}$ до постоянной массы. Дисперсность сепарированной твердой фазы оценивали по удельной поверхности, которую определяли с помощью модернизированного прибора Товарова*.

Опыты показали, что с увеличением дисперсности цемента до $S_y=13\,500\text{ см}^2/\text{г}$ значения $K_{н.г}$ возрастают по прямой зависимости, а далее они изменяются по кривой (рис. 5.7, а). В этих опытах замечены любопытные явления, позволяющие раскрыть парадоксы, связанные с влиянием тонкого измельчения цемента на прочность цементного камня. При $S_y=16\,000\text{ см}^2/\text{г}$ пестик Тетмайера не погружается в цементный гель нормальной густоты, а при слабоощутимом встряхивании пестик мгновенно в него проваливается. С другой стороны, при $S_y=5000\text{ см}^2/\text{г}$ (остаток на сите с отверстиями 0,062 мм) создается гелеподобная дисперсионная система, представляющая собой слабосвязанную массу, при низком

* Показания модернизированного прибора примерно в 2,2 раза превышают показания обычного прибора этого же типа.

значении $K_{н.г}$ (около 0,2). В ней частицы твердой фазы быстро седиментируют и из нее отслаивается вода; в образующийся осадок — скелет из цементных частиц — пестик Тетмайера практически не погружается. Отсюда следует, что в зависимости от удельной поверхности частиц формируются различные по своим физическим свойствам дисперсионные системы. При этом коагуляционные структуры могут образоваться только в определенном диапазоне удельных поверхностей цемента, зависящих, по данным, приведенным в работе [158], от его минералогического состава.

Из рис. 5.7, б видно, что до $S_y=13\,500\text{ см}^2/\text{г}$ прочность цементного камня возрастает, а с дальнейшим увеличением дисперсности цемента она резко снижается. При $S_y=22\,000\text{ см}^2/\text{г}$ цементный камень имеет исключительно низкую прочность (1,5—2 МПа).

Определено [87], что при $S_y=12\,000\text{ см}^2/\text{г}$ прочность цементного камня снижается по сравнению с прочностью при более низкой дисперсности. В работе [15] установлено, что спад прочности пропаренного цементного камня происходит уже при $S_y=8600\text{ см}^2/\text{г}$. По этим данным можно заключить, что оптимальная величина S_y равна примерно $6000\text{ см}^2/\text{г}$ (по обычному прибору Товарова), или $13\,500\text{ см}^2/\text{г}$ по модернизированному прибору. В принципе все это подтверждается ранее высказанным положением, что если вся частица цемента гидратируется сразу, тогда образуется большое количество микрогеля, но без последующего отвердевания [158].

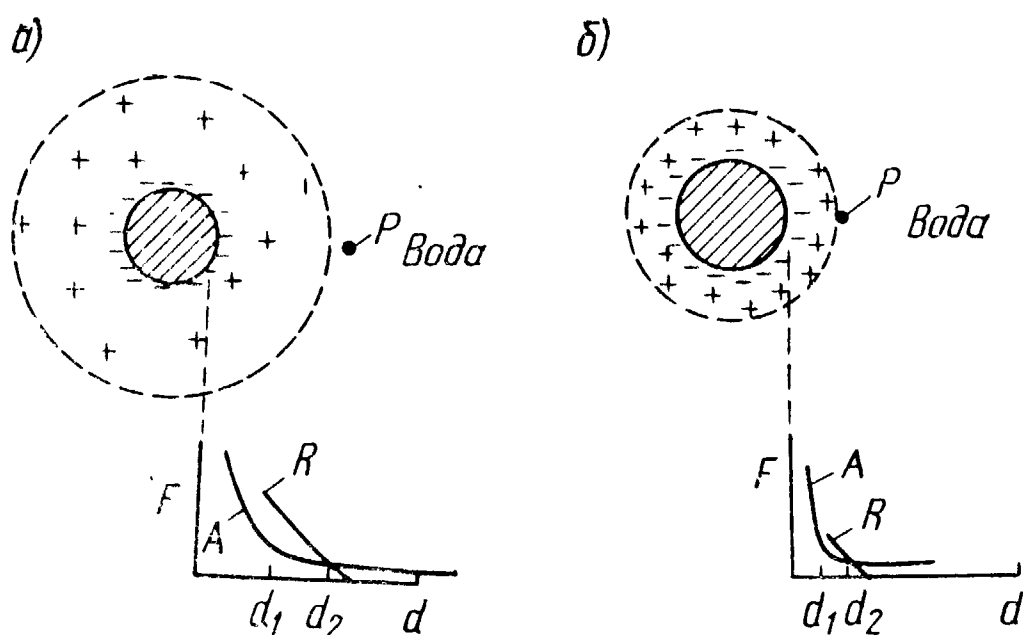
ТАБЛИЦА 5.2. ИЗМЕНЕНИЕ $\rho_{т.ф}$ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ ЦЕМЕНТА

Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Плотность твердой фазы $\rho_{т.ф}$ в возрасте, сут						
	0	1	2	3	7	14	28
4 710	3,14	2,9	2,7	2,6	2,49	2,45	2,43
13 500	3,1	2,56	2,4	2,35	2,28	2,25	2,23
22 000	3,11	2,24	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16

На самом деле, судя по табл. 5.2, можно удостовериться в том, что при $S_y=22\,000\text{ см}^2/\text{г}$ частицы гидратируются полностью в течение первых двух суток в то время как при более низкой дисперсности этот процесс не прекращается в отдаленные сроки.

Рис. 5.8. Изменение напряженности поля сил F в зависимости от дисперсности частиц d

a и b — механизмы формирования структуры цементного геля при сольватации высокодисперсных и низкодисперсных частиц цемента соответственно



Как видно, точка зрения, высказанная в работе [158], не беспочвенна и с ней следует согласиться. С уменьшением крупности частиц цемента ζ -потенциал и степень гидратации их возрастают, вокруг частиц образуются толстые сольватные оболочки и изменяется соотношение электрических сил взаимодействия между ними.

С увеличением толщины сольватной оболочки (рис. 5.8, a) расстояние d_1 , определяющее действие сил притяжения ионов диффузного слоя, увеличивается (кривая A), а точка P (где заряды диффузного слоя приближаются к нулю), местоположение которой определяется координатой d_2 , перемещается за пределы сольватного слоя [43]. Поэтому при взаимодействии высокодисперсных частиц силы отталкивания (кривая R) преобладают над силами притяжения, что препятствует образованию коагуляционной структуры цементного геля. В этом случае из-за относительно высокого адсорбционного водосодержания цемента (при $S_y = 22\,000$ см²/г, $K_{н.г} \approx 0,7$) создается слабоконцентрированный ионный раствор, «твердение» которого обусловливается слеживанием и уплотнением частиц твердой фазы, т. е. теми же явлениями, что и при затвердевании глинистой суспензии и других аналогичных коллоидных систем.

На крупных частицах цемента диффузный слой удерживается слабее. Точка P находится либо в пределах сольватной оболочки, либо располагается в периферийном ее слое. Более короткий радиус сил отталкивания по сравнению с силами притяжения (рис. 5.8, b) приводит в данном случае к образованию коагуляционной структуры цементного геля. Этот процесс сопровождается отслоением некоторого количества жидкой фазы за счет слабо удерживаемых слоев диффузной воды.

Характер адсорбционных явлений на поверхности частиц подтверждается результатами определения водопотребности цемента и прочности цементного камня в зависимости от степени дисперсности цемента.

5.3. КИНЕТИКА УПРОЧНЕНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Исключительно важное место в теории твердения цементного геля занимает вопрос о природе сил взаимодействия между структурными элементами, способствующими превращению гидрогеля в камневидное тело. Например, в исследовании [115] отмечено, что процесс твердения может происходить вследствие проявления водородных связей, ван-дер-ваальсового взаимодействия или ионного притяжения при наличии неуравновешенных электрических зарядов. Основная роль при этом отводится адсорбированной воде. Исследователи предполагают, что сила водородной связи достаточно велика для придания цементному камню высокой прочности. Эти силы структурной связи могут проявляться в том случае, если частички сближены до расстояний, на которых между ними возникают короткодействующие ненасыщенные поверхностные валентные силы.

При растворении цементосодержащих компонентов в воде образуется водный раствор, пересыщенный ионами различных веществ. Плотность, вязкость и другие физические характеристики определяются ионной структурой и электрическим потенциалом, образующимися в результате ионного обмена в растворе и при взаимодействии раствора с твердой фазой. Далее, следует полагать, происходит перегруппировка атомно-молекулярной и электронно-ионной структур жидкой фазы, в которой формирование кристаллической решетки сопровождается вовлечением ионов H^+ и O^{--} и образованием модифицированной структуры воды — жидкости. Менее плотная вода (механически связанная) в результате диффузии перемещается по капиллярам к поверхностным слоям образующегося цементного камня и испаряется. Оставшаяся более плотная, пересыщенная ионами жидкость срашивает образованные кристаллы с входящими в нее радикалами H^+ и O^{--} . Энергия связи кристаллической

решетки сводится к энергии валентных электронов*, находящихся в поле ионов. Компоненты вещества с высокой валентностью в основном дают окислы с высокими механическими свойствами кристаллогидратов.

Простейшую физическую модель можно рассмотреть на примере двухатомной молекулы, в которой в результате взаимодействия атомов возникает химическая связь. Силы взаимодействия между атомами, ионами или молекулами твердой фазы и осаждающегося на ней модифицированного вещества обуславливаются в основном поведением валентных электронов. Можно считать, что, несмотря на отличие ковалентных связей от электрова- лентных, ориентационных от индукционных и дисперсионных, водородных связей от обычных межмолекулярных сил взаимодействия, все эти силы имеют одинаковый механизм, который выражается во взаимодействии электрических полей, создаваемых валентными электронами. Эти силы различаются тем, что энергия у одних убывает с расстоянием очень быстро, а у других — медленно. Важно отметить то обстоятельство, что поскольку в качестве «склеивающего» вещества выступает модифицированная жидкость, то совершенно очевидно, что эффект связи (сцепления) должен рассматриваться с учетом свойств такой жидкости.

Интенсивное, направленное формирование кристаллогидратной решетки может происходить в пересыщенных ионами растворах, содержащих в определенном соотношении ионы различных веществ и их антиподы. Например, для образования кристаллогидратной решетки цементного камня с высокой энергией связи необходимыми являются определенное соотношение и концентрация ионов различных групп металлов, неметаллов и H_2O . У ионов веществ алюмоферритной группы антиподами являются ионы ряда минералов, в которых обязательно присутствуют H^+ и O^- . При этом валентные и ковалентные связи в полной мере зависят от соответствующего наличия антиподов. Есть все основания полагать, что энергия активации, ее степень и потенциал в цементном геле зависят от соотношения ионов группы металлов, неметаллов H^+ и O^- (или водного концентрата).

Анализ исследований в области образования структуры полиминеральных вяжущих веществ указывает на

* Подразумеваются электроны, взаимодействующие с электронами — антиподами.

наличие электро- и магнитофизических свойств компонентов, самым существенным образом влияющих на формирование кристаллогидратной решетки твердого тела. В этой связи обращает на себя внимание возникновение кристаллической решетки путем перегруппировки атомов, ионов, электронов металлов и неметаллов и срастания кристаллов под воздействием модифицированной жидкости, пересыщенной ионами или другими заряженными частицами, образующимися в результате гидролиза и гидратации минералов цемента и химически активных веществ при их введении в цементный гель.

Перегруппировка происходит в условиях преодоления энергетического барьера между атомно-молекулярными и коллоидными соединениями, на которых образуются оболочки из водного раствора, связанные диффузионно-осмотическими силами и двойным электрическим слоем на границе раздела твердой и жидкой фаз.

При гидратации и гидролизе цементных минералов перегруппировка сопровождается вовлечением во вновь образующуюся кристаллическую решетку дополнительных частиц из жидкой фазы — группы OH^- и молекул H_2O . Такую перегруппировку можно рассматривать как своеобразный полиморфизм. Примером подобных превращений служит гашение CaO в $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Существенным фактором в процессе твердения вяжущих должен быть ионообмен, который является определяющим в образовании кристаллогидратной решетки. Правильная структура кристаллов, связанная с соотношениями вычисленных радиусов атомов и их координационным числом, как правило, не образуется вследствие искажающего влияния поляризации ионов, т. е. несимметричного распределения зарядов и деформации ионных оболочек. Поляризуемость ионов ведет к уменьшению их координационного числа и соответственно изменяет тип кристаллической решетки.

Как известно, различие между жидкостями и твердыми телами не резкое и носит кинетический (релаксационный) характер. Между веществами в предельных состояниях — идеально упругими твердыми телами и вязкими жидкостями — осуществляется непрерывный ряд переходов, способствующих образованию огромного многообразия реальных тел промежуточного характера.

Процессы релаксации, равно как и диффузии, неразрывно связаны с хаотическим тепловым движением час-

тиц. Как и само тепловое движение релаксация является универсальным самопроизвольным процессом, протекающим во всех реальных телах без всякого внешнего воздействия.

Гидролиз и гидратация вызывают усиленное движение частиц, сопровождающееся выделением теплоты с перепадом температур. В этот период наблюдается активное движение электронов, ионов, атомов веществ группы металлов и неметаллов. Здесь следует отметить хаотический характер их движения, в известной мере зависящий от степени концентрации ионов, электронов и меры их упорядоченности. С нарастанием концентрации ионов и образованием адсорбционного слоя на поверхностях формирующейся твердой фазы возникает двойной электрический слой, разность потенциалов и ток смещения.

Выделение ионов из раствора приводит к образованию водного концентрата, характеризующегося высокой степенью вязкости и электрофизическими свойствами. В этот период происходит образование и срастание кристаллогидратных решеток и молекулярных соединений на границах раздела твердой и жидкой фаз. Идет также активное развитие диффузионных процессов в связи с образованием градиента концентрации вещества и появлением капиллярно-пористой структуры твердой фазы новообразования.

Отрицательно заряженные ионы могут весьма ощутимо влиять на состояние твердой фазы не только в период формирования коагуляционной структуры, но и в более поздние сроки ее упрочнения. Образовавшиеся в результате растворения нейтроны и свободные электроны могут вовлекаться (в результате диффузионных процессов) в группы молекул и коллоидов минералов и их антиподов. Их роль в формировании кристаллической решетки мало изучена и требует дальнейших исследований. В процессе растворения высвобождаемые электроны и ионы (в силу их полярных свойств и запаса энергии) стремятся к перегруппировке. Однако неупорядоченность системы мешает этому. На пути движения ионов возникает своеобразное сопротивление среды, препятствующее их переносу по своим орбитам. В связи с этим образующиеся элементарные частицы «замораживаются» и теряют свою активность. Образующиеся локальные поля элементарных частиц и носителей зарядов практически мало

участвуют в формировании каркаса кристаллической решетки и, по существу, являются балластными.

Активность переноса элементарных частиц и перегруппировка практически достигаются либо увеличением концентраций и дисперсности исходной химически активной системы (вяжущего вещества), либо применением активизаторов в виде добавок, а также механическим воздействием (вибрированием) затворенной смеси.

Из анализа процессов переноса и обмена элементарных частиц следует, что их перегруппировка в значительной мере зависит от величины энергетического барьера, а также необходимой концентрации определенной группы исходных компонентов (антиподов) сырьевой смеси. Это обстоятельство является одним из решающих в процессе зарождения центров кристаллизации и кристаллогидратной решетки.

Обычно процесс упрочнения структуры цементного камня квалифицируют как качественный переход «гелевой» структуры в кристаллическую без убедительного обоснования такой структурной трансформации.

При рассмотрении механизма твердения портландцемента отмечено [37], что перекристаллизация не может способствовать упрочнению цементного камня, так как она должна проходить в первую очередь за счет термодинамически наиболее активных мест контактов между отдельными кристаллами и этот процесс должен приводить к ослаблению структурной прочности цементного камня. На этом основании сделан вывод об ошибочности мнения, согласно которому рост прочности цементного камня вызывается перекристаллизацией гелеобразных новообразований.

Пользуясь приведенной моделью микробетона, а также полагая, что кристаллогидратная структура формируется на фоне схватившегося цементного геля, кинетику упрочнения системы можно представить как процесс, связанный с постепенным увеличением сил взаимодействия между структурными элементами, входящими в состав новообразований. В связи с этим по мере увеличения концентрации ионов создаются благоприятные условия для образования кристаллогидратов (вовлечением во вновь формирующиеся кристаллические решетки ионов молекул жидкой фазы и групп OH^-), которые затем выпадают в предельно насыщенном растворе. После образования определенного числа кристаллогидратов, соз-

дающих многослойную реакционную каемку вокруг цементных частиц (причем плотность первого слоя максимальна, а последующих минимальна), скорость растворения минералов цемента снижается, так как взаимодействию воды (поступающей извне) с непрореагировавшей поверхностью частиц цемента препятствует изоляция от кристаллических новообразований на границе раздела «твердая фаза—жидкость». Скорость диффузии уменьшается, процесс затухает, система переходит в новое энергетическое состояние.

В результате описанных явлений зарождается кристаллогидратная структура, состоящая из субмикrokристаллов с пленками жидкой фазы между ними, толщина которых находится в пределах ее мономолекулярного слоя. Тончайшие слои жидкой фазы в «щелях» между соприкасающимися с ней субмикrokристаллами обладают свойствами, присущими твердым телам, поэтому прочность и деформативные свойства цементного камня можно рассматривать как результат взаимодействия субмикrokристаллов с «твердыми прослойками жидкой фазы». В общем случае силы связи между ними могут определяться сочетанием как первичных ион-дипольных, ион-ионных, так и вторичных — ван-дер-ваальсовых или водородных (диполь-дипольных) связей.

В процессе выпадения субмикrokристаллов из пересыщенного ионного раствора толщина прослоек жидкой фазы уменьшается и свойства ее изменяются. При относительно невысокой концентрации субмикrokристаллов их взаимодействие обуславливается вторичными связями, а по мере увеличения концентрации субмикrokристаллов проявляются первичные силы связи. Наличие тех или иных сил взаимодействия на различных стадиях формирования структуры цементного камня затрудняет или вовсе устраняет перенос новообразований из окружающих цементные частицы реакционных каемок в промежутки, ранее заполненные жидкой фазой.

Интенсивность сил притяжения (связей) между отдельными кристаллическими агрегатами и кристаллогидратами зависит от химического потенциала минералов цемента, составляющих субмикrokристаллы, и взаимодействующей с ними жидкости. Другими словами, химический состав является источником аккумуляции внутренней (потенциальной) энергии минералов и определяет степень энергетической активности сил взаимо-

действия как ближнего, так и дальнего порядка. Поэтому кинетика упрочнения цементного камня может быть представлена в виде процесса, обусловленного увеличением количества и сближением субмикрокристаллов, что сопровождается «постепенным» утоньшением прослоек жидкости между ними и возрастанием сил связи (преимущественно ионных). Несколько в ином, но близком по идее, плане мыслится процесс упрочнения в работе [139], заключающийся в том, что из-за накопления гидросиликатов кальция и их упрочнения, связанного с удалением межплоскостной воды и уменьшением межплоскостных расстояний в их слоистой структуре происходит рост прочности цементного камня.

При анализе различных точек зрения на природу твердения вяжущих веществ в работе [115] высказаны положения, по которым топохимическая теория считается наиболее приемлемой для объяснения этого сложного процесса формирования структуры цементного камня. Здесь же приведено мнение ряда исследователей о том, что важную роль при твердении играет структурированная вода, находящаяся у поверхности дисперсной фазы.

Если молекулы на поверхности тела объединены чисто ионными связями, то возможна наиболее упорядоченная структура пленочной воды, обусловленная ион-дипольным взаимодействием. Учитывая физико-механические свойства структурированной воды на поверхности гидросиликатов, предполагают, что она является носителем прочности цементного камня. Уместно заметить, что теоретические предпосылки автора книги в этой части относятся к «склеивающей» способности не структурированной воды, а жидкости, представляющей собой ионный раствор с определенными электростатическими свойствами.

Из приведенного можно заключить, что трансформация «гелевой» структуры в кристаллическую происходит не в результате «перекристаллизации», как обычно полагают, а вследствие возрастания сил взаимодействия в кристаллогидратных «пакетах». По существу, «гель» можно считать одной из форм кристаллического состояния, характеризующегося большей текучестью (деформативностью), чем собственно «кристаллическое» твердое тело. В обоих случаях вязким элементом являются прослойки жидкости разной толщины. Это позволяет рассматривать механизм деформирования цементного

камня на различных стадиях становления его структуры с единых теоретических позиций.

В подтверждение выдвинутых предположений можно привести результаты экспериментов по изучению прочности малых образцов цементного камня, изготовленных при $B/C=0,27$ на портландцементе марки 400 и помещенных в возрасте 3, 14 и 30 сут (после подсушки для удаления влаги из микропор) в абсолютный алкоголь без доступа атмосферной влаги [16]. Извлеченные из эксикатора через определенные промежутки времени образцы сохранили свою первоначальную форму, однако при легком нажатии они рассыпались в порошок. Алкоголь обезводил кристаллогидраты, в связи с чем между субмикрорекристаллами через «щели» (ранее заполненные кристаллизационной жидкостью — ионным раствором) могли действовать только слабые ван-дер-ваальсовы силы притяжения, легко преодолеваемые слабым нажатием пальцев руки. После повторного затворения такого «цементного» порошка процесс твердения (упрочнения) системы практически не возобновился, судя по тому, что прочность «цементного камня» была весьма низкой. Объяснить это можно тем, что химическая энергия минералов цемента (субмикрорекристаллов) была в основном израсходована при первоначальном взаимодействии с жидкой фазой. В связи с этим при повторном затворении водой образовалась рыхлая конденсационная структура.

Отсюда следует, что цементному камню свойственно упрочняться и при определенных условиях, способствующих обезвоживанию кристаллогидратов — разупрочняться (например, при продолжительном нахождении бетона в сухом и жарком климате и других аналогичных условиях). Поскольку разупрочнение цементного камня вызывается потерей кристаллизационной жидкости, то надо полагать, что снижение прочности цементного камня от указанной причины является результатом проявления процесса «старения». На этом основании следует различать: твердение — упрочнение и его антипод — старение как один из факторов, снижающий прочность и ухудшающий остальные показатели цементного камня (бетона).

Представления о процессе твердения цементного геля подтверждаются результатами обстоятельных исследований в этой области, приведенных в монографии [68]. В ней показано, что если между частицами в местах их

контакта находится молекула воды и связь осуществляется через нее, тогда прочность ее при ион-дипольном взаимодействии будет выражаться зависимостью

$$F_{\text{и-д}} = \frac{2}{3} \frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_1 r_0^3} . \quad (5.30)$$

При $\mu = 0,61 \cdot 10^{-29}$ и относительной диэлектрической проницаемости среды $\epsilon_1 = 1$ (для контактного взаимодействия) значение силы единичной связи составляет $1,1 \times 10^{-10}$ Н при определении ее по приведенной ниже формуле, соответствующей диполь-дипольному взаимодействию:

$$F_{\text{д-д}} = \frac{2\mu^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_1 r_4^0} . \quad (5.31)$$

Если принять, что число контактов на 1 см^2 равно $1,1 \times 10^{12}$, $r_0 = 2,75 \cdot 10^{-10}$ м и q равно заряду электрона, то сила единичной связи при ион-дипольном взаимодействии составит $2,8 \cdot 10^{-10}$ Н и предел прочности на растяжение кристаллогидратной структуры — 3,1 МПа; при диполь-дипольном взаимодействии она равна 1,2 МПа.

При ион-ионном взаимодействии рассмотрено два возможных случая: первый, когда ионы двух соседних кристаллов непосредственно контактируют, и второй, если между ними находятся молекулы воды. В первом случае прочность структуры при растяжении составляет 32 МПа, а во втором наличии одного и двух гидратных слоев снижает ее до 4—1 МПа соответственно.

Автор работы [68] полагает, что значения прочности, полученные расчетным путем, вполне реальны и отражают действительное положение вещей. Кинетика роста прочности цементного камня представляется как постепенный переход по мере сближения кристаллических образований от диполь-дипольной к ион-дипольной и ион-ионной связи.

Как было показано в (5.2) существует такой критический размер частиц, менее которого объем адсорбированной воды может превосходить объем частицы твердой фазы, в связи с чем нарушатся условия образования коагуляционной структуры цементного геля и он не схватится. Между выпадающими в жидкую фазу субмикрорекристаллами (из-за малой их концентрации в ионном растворе) будут возникать относительно «толстые» и рыхлые прослойки модифицированной жидкости. В этом

случае взаимодействия между субмикрочастицами может вовсе не быть либо же создаваться силами Ван-дер-Ваальса. При «полной» (сквозной) гидратации высокодисперсных частиц цемента еще в индукционный период образуется псевдоконденсационная структура, являющаяся разновидностью гелевой структуры, которая «упрочняется» вследствие обезвоживания. Поскольку в современных цементах содержится значительное количество высокодисперсных фракций (крупностью 1 мкм и ниже), прочность микроструктуры цементного камня будет обуславливаться тремя видами связи и чем выше дисперсность цемента, тем больше будут превалировать вторичные ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия, способствующие снижению прочности цементного камня.

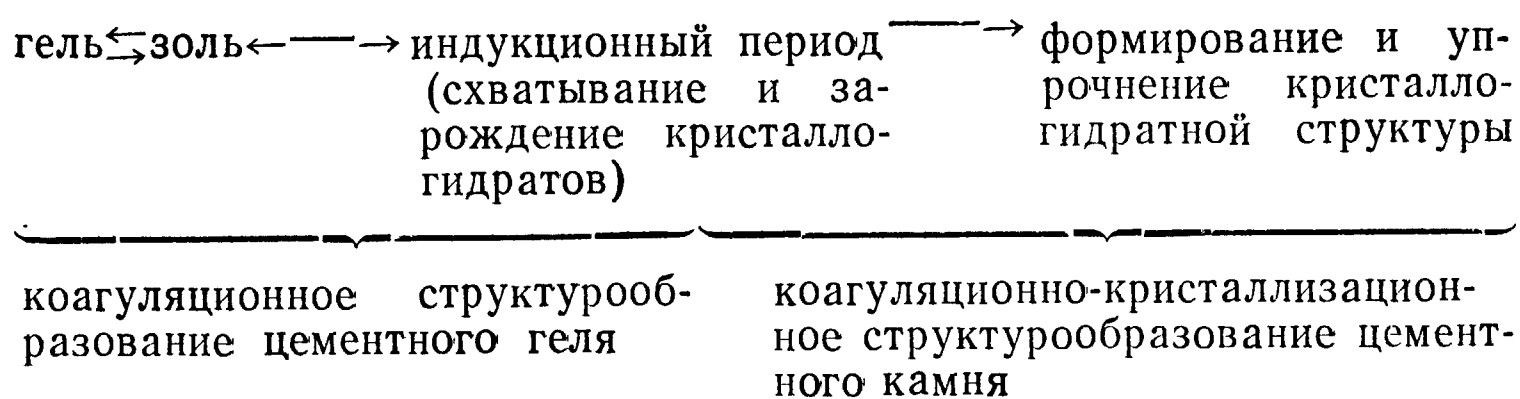
Процесс образования и упрочнения субмикрочастиц вокруг цементных ядер сопровождается всесторонним их сжатием и возникновением в реакционных каемках сложного напряженного состояния, при котором они испытывают радиальное сжимающее и тангенциальное растягивающее напряжение.

Поскольку прочность и модуль упругости цементного ядра значительно превосходит эти же параметры новообразований, то, согласно уравнениям теории упругости [31], сильно возрастают тангенциальные растягивающие напряжения, под влиянием которых в реакционных каемках раскрываются радиальные трещины и снижается прочность цементного камня. Проникающая в трещины извне влага активизирует диссоциацию поверхностных минералов на ионы, образование пересыщенного ионного раствора и ассоциатов в виде субмикрочастиц, которые заполняют дефекты в реакционных каемках. В связи с этим восстанавливается прочность цементного камня и стимулируется дальнейший ее рост. Отсюда следует, что кинетика упрочнения цементного камня должна описываться не плавной экспоненциальной кривой, как это обычно полагают, а функцией, претерпевающей периодически разрывы, например нечто вроде кривой, характеризующей затухающие гармонические колебания. Такая кривая может быть получена при описании процесса пропаривания цементного камня, если изменение прочности определять через короткие промежутки времени.

В соответствии с изложенным образование и упрочнение цементного геля происходит по следующей коагуля-

ционно-кристаллизационной схеме. Возникновение дисперсионной системы→пептизация и адсорбция твердой фазой жидкой среды→диссоциация и образование ионного раствора→дальняя и ближняя коагуляция (формирование коагуляционной структуры цементного геля), сопровождающаяся связыванием жидкой среды и контракцией объема цементного геля,→зарождение кристаллогидратов по мере активизации ионообмена→трансформация цементного геля в камневидное состояние→упрочнение сил связи внутри кристаллогидратных комплексов, способствующее росту прочности цементного камня.

На этом основании, взаимосвязь между характерными стадиями структурообразования цементного камня может быть представлена в следующем виде:



Символ «гель $\rightleftharpoons$ золь» означает, что цементному гелю присущи обратимые тиксотропные свойства. На начальной стадии индукционного периода эти явления частично обратимы ($\rightleftharpoons$), а при зарождении кристаллогидратной структуры вязкопластические свойства цементного геля полностью утрачиваются ($\rightarrow$).

5.4. ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ, ЗАМОРОЖЕННОГО НА СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ КОАГУЛЯЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ

При замораживании цементного геля и последующем его твердении при положительной температуре в ряде случаев достигается бóльший прирост прочности бетона, чем без предварительного замораживания [72, 88]. В работе [22] показано, что наиболее вероятная причина этого заключается в особенности процессов замораживания и оттаивания жидкой фазы на определенной стадии формирования коагуляционной структуры цементного геля.

Как уже было отмечено, жидкая фаза цементного геля представляет собой раствор из диссоциированных

ионов минералов цемента. При замерзании разбавленных растворов в твердом состоянии выделяется вначале растворитель (при использовании водного раствора — чистый лед). По мере выделения льда концентрация раствора повышается, а температура его замерзания соответственно понижается. Эти явления происходят до тех пор, пока концентрация раствора не достигнет эвтектической концентрации, при которой весь раствор замерзает как одно целое (эвтектическая смесь). Например, при температуре 272, 874 К гидрат окиси кальция превращается в эвтектическую смесь, в которой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ находится в твердом состоянии. Аналогичное явление происходит при замораживании коллоидного раствора: коллоидные фракции оттесняются льдом в области, замерзающие позже.

При замораживании вытяжек из цементного геля, взятых в различное время после его приготовления, был установлен факт разделения составляющих жидкой фазы. Вода превращается в лед, а содержащиеся в ней продукты гидролиза вытесняются в незамерзшие слои воды и увеличивают концентрацию раствора.

Результаты измерения температуры цементного геля и бетонной смеси в периоды замораживания и оттаивания показали [22], что замерзание жидкой фазы сопровождается временной стабилизацией температуры образцов, а оттаивание — мало ощутимым изменением температуры (рис. 5.9). Обусловлено это изменениями энергетического уровня воды при кристаллизации и плавлении. При этом продолжительность периодов стабилизации температуры образцов зависит от количества воды: она удлиняется с повышением ее количества и сокращается с увеличением возраста образцов к моменту замораживания. Однако во всех случаях период стабилизации температуры образцов при оттаивании был более продолжительным, чем при замораживании. Эти явления предопределяются особенностями процесса замораживания и оттаивания связанной части жидкой фазы в цементном геле.

При переходе поровой (свободной) воды в лед температура цементного геля стабилизируется при более высоких ее значениях, чем в период оттаивания. Это явление связано с интенсивным растворением извести и поглощением выделяющегося при этом тепла. Поскольку этот процесс в период замерзания свободной воды идет

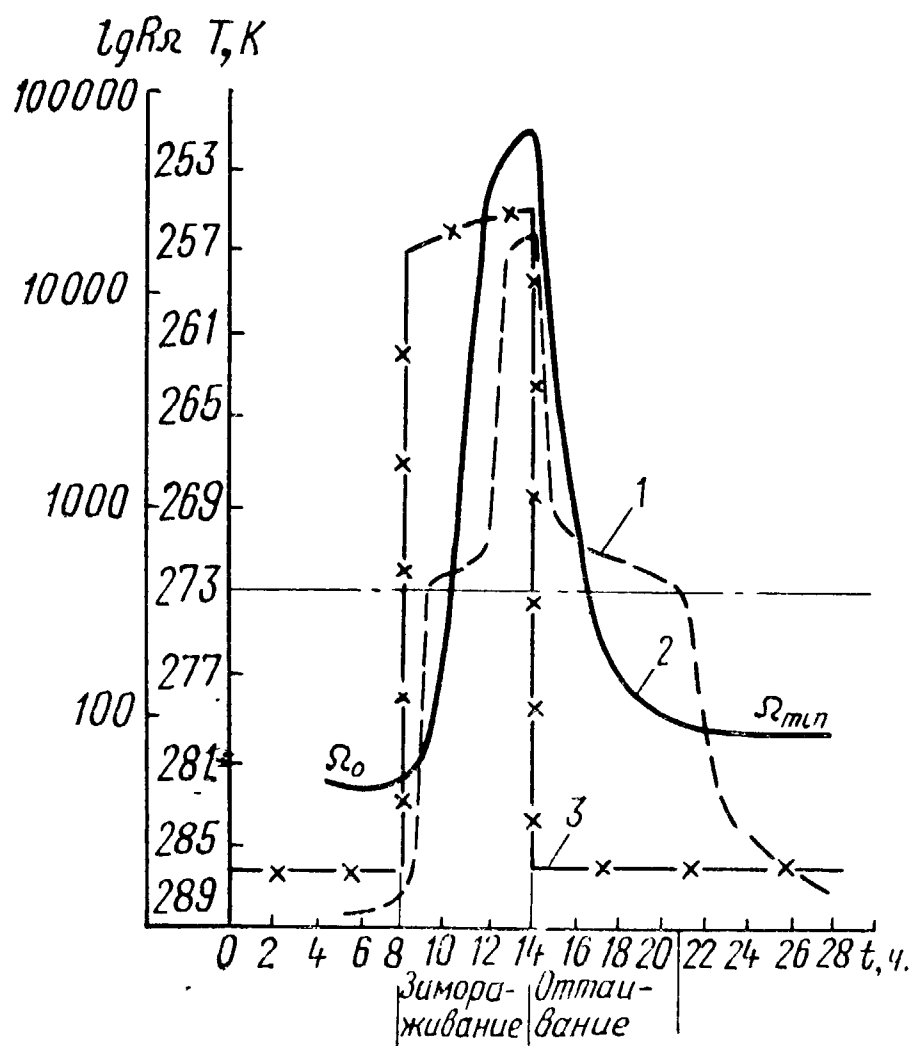


Рис. 5.9. Изменение температуры и электросопротивления цементного геля и бетонной смеси в период замораживания и оттаивания

1 — изменение температуры геля; 2 — электрическое сопротивление; 3 — изменение температуры окружающей среды

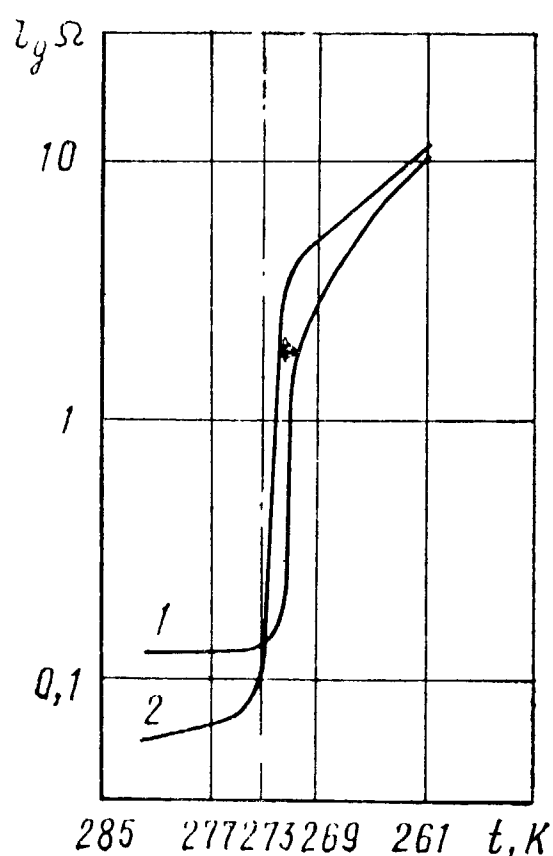


Рис. 5.10. Кинетика электрического сопротивления цементного геля (камня)

1 — при замораживании;
2 — при оттаивании

одновременно с выделением скрытой теплоты льдообразования, а при оттаивании — с поглощением теплоты плавления льда, то температура цементного геля в этом случае оказывается более низкой, чем в первом.

Как известно, температура замерзания адсорбционно связанной воды понижается с увеличением энергии ее взаимодействия с поверхностью твердой фазы и повышением концентрации растворенных веществ. По мере охлаждения при температуре ниже 272—271 К в лед постепенно переходят периферийные слои воды сольватных оболочек (диффузная вода), в связи с чем содержащиеся в ней ионные комплексы отжимаются льдом к поверхности частиц цемента и скапливаются в тех слоях, которые замерзают позже или вовсе не замерзают. Если в какой-либо «поре» цементного геля при замерзании не связанной воды образовался кристалл льда, то он начинает расти по мере замерзания диффузной воды и миграции ее из примыкающих капилляров.

В ряде работ [22, 92, 134] показано, что при повышении температуры в процессе оттаивания только часть льда плавится в интервале температур ниже 273—272 К. При одной и той же отрицательной температуре содержание незамерзшей воды в образце при замораживании оказывается выше, чем при оттаивании. Установлено также, что возникающий гистерезис пропорционален относительному содержанию связанной воды в образце грунта.

Подобный гистерезис незамерзшей воды получен в опытах при измерении электрического сопротивления цементного геля в циклах замораживания и оттаивания при одинаковых отрицательных температурах [22]. Физический смысл гистерезиса (рис. 5.10) может быть раскрыт при анализе и сопоставлении некоторых результатов исследований процессов замораживания и оттаивания воды в грунтах, цементном геле и бетоне.

При повышении температуры цементного геля в цикле оттаивания до близкой к 273 К независимо от начального водосодержания в нем образуется значительное количество льда, между тем как при тех же температурах в цикле замораживания вода в лед не превращается. Если в цементном геле вода находится только в связанном состоянии, она начинает замерзать после охлаждения образца ниже 271 К, а в период оттаивания лед сохраняется при повышении температуры до 273 К. Это означает, что при 273—271 К вместе со льдом, образовавшимся из свободной воды, плавится лед, выкристаллизовавшийся из связанной воды при более низких температурах. Указанные явления и порождают гистерезис содержания незамерзшей воды, полученный в исследованиях процессов замораживания и оттаивания грунтов, а также в аналогичных экспериментах с цементным гелем (бетонной смесью).

Поскольку при повышении t до 273—271 К в материале содержится больше льда, чем при этих же температурах в период замораживания, таяние льда в этих условиях длится дольше, чем его образование. Об этом свидетельствуют более продолжительные периоды стабилизации температуры в процессе оттаивания, чем при замораживании образцов (табл. 5.3).

Согласно приведенным данным можно заключить, что после оттаивания количество свободной воды в цементном геле повышается по сравнению с ее содержи-

ТАБЛИЦА 5.3. ПЕРИОДЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕМПЕРАТУР (В ч) ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ И ОТТАИВАНИИ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Значения X	Возраст образцов к моменту замораживания, ч					
	3		8		24	
	замерза- ние	оттаива- ние	замерза- ние	оттаива- ние	замерза- ние	отта- ива- ние
0,876	4,5	5	2,8	3,5	1,5	2,5
1	5	6	4	5,5	2	3
1,3	5,5	7	5	6,5	3	5

ем в период, предшествующий замораживанию. Поскольку упругость насыщенного пара свободной воды выше, чем связанной, после оттаивания происходит более интенсивное испарение влаги из материала. Это подтверждается экспериментами, в которых установлена значительная потеря влаги бетоном после оттаивания независимо от величины отрицательной температуры в период замораживания.

Следовательно, часть диффузной воды сольватных оболочек замерзает в лед, который при плавлении переходит в свободную воду. Молекулы воды в кристаллической решетке льда соединены водородной связью, при этом длина ее более чем в 1,5 раза превышает длину химической связи внутри молекулы воды. При плавлении льда водородные связи искажаются и частично разрываются, молекулы воды немного сближаются, что придает воде несколько бóльшую плотность при 273 К, чем у льда. После оттаивания в воде сохраняются отдельные фрагменты структуры льда в виде так называемых рыхло ассоциированных молекул воды. При этом внутренняя энергия ее возрастает, а свободная энергия (та часть внутренней энергии, которая может превращаться в работу) уменьшается. Такая вода остается поэтому в несвязанном состоянии и обладает повышенной растворяющей способностью.

Из работ по геохимии и мерзлотоведению известно также [92, 120], что связанная вода при замерзании вначале переходит в свободное состояние с выделением энергии, равной энергии образования водородных связей во льду. Согласно данным работы [34], в указанном случае образуются модификации льда (лед II и лед III)

плотностью 1,2 и 1,1 г/см³, а поэтому фазовый переход связанной воды в лед может происходить без увеличения объема и расклинивающего давления в капиллярно-пористой среде.

На основании изложенных теоретических представлений и экспериментальных исследований процессов замерзания и оттаивания цементного геля можно сделать следующие выводы.

Замораживание свежееуложенного бетона может происходить без деструктивных процессов и способствовать повышению его прочности в том случае, если в цементном геле вся вода находится в связанном состоянии. Это состояние способствует окончанию индукционного периода цементного геля, так как в это время жидкая фаза интенсивно насыщается и связывается диссоциированными ионами, что сопровождается образованием зачатков кристаллогидратной структуры цементного камня. Замерзание жидкой фазы сразу же после окончания индукционного периода сопровождается необратимым переходом части связанной воды в свободную, превращением ее в лед и повышением концентрации ионных образований, не меняющейся в стадии оттаивания. Этот период характеризуется интенсивным испарением воды, контракцией объема цементного геля, еще не утратившего вязкопластические свойства, возобновлением и дальнейшим развитием гидратационного твердения.

В результате повышения плотности кристаллогидратной структуры и снижения пористости цементного камня прочность бетона возрастает до 40% по сравнению с прочностью не замороженных на указанной стадии образцов. Чем меньше воды содержится в цементном геле до замораживания, тем быстрее наступает пересыщение и значительнее прирост прочности бетона после оттаивания.

Закономерности, предопределяющие процессы формирования структуры цементного камня при раннем замораживании бетона могут быть использованы в работах по зимнему бетонированию. В ряде случаев раннее замораживание может быть также рекомендовано при возведении массивных сооружений в жарком и сухом климате для устранения отрицательного влияния экзотермии цемента и интенсивного испарения воды из свежееуложенного бетона, ведущего к резкому снижению его физико-механических свойств.

Глава 6

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕСКА И ЩЕБНЯ (ГРАВИЯ)

6.1. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕСКА И ЩЕБНЯ (ГРАВИЯ)

Гранулометрические характеристики включают следующие параметры: относительное содержание зерен различной крупности, форму и степень окатанности (округлости) зерен, суммарную величину их поверхности в единице объема или массы песка, щебня (гравия) — объемную или массовую удельную поверхность; общую, поверхностную (адсорбционную) и внутреннюю (поровую) водопоглощаемость зерен песка и щебня (гравия).

В большинстве случаев зерна песка и гравия представляют собой обломки и осколки плотных пород камня и минералов. Однако нередко они состоят из прочно сцементированных более мелких зерен, имеют открытые и закрытые внутренние поры — обладают как бы ячеистой структурой. Поверхность зерен может быть гладкой или шероховатой, испещренной мельчайшими углублениями и выступами или многочисленными царапинами и трещинами. В процессе длительного переноса ветром и особенно потоками воды гравий и крупные зерна песка истираются и обычно приобретают округлую форму (окатываются). Вместе с этим встречаются морские пески, содержащие крупные зерна угловатой формы.

В отличие от естественного песка и гравия, зерна песка и щебня, получаемые путем дробления крупных камней, как правило, имеют угловатую, полиэдрическую форму, шероховатую поверхность, покрытую углублениями и выступами. Песок, щебень и гравий получают также пиропластическим способом, вспучиванием глин и суглинков при их высокотемпературном обжиге. Такие заполнители для бетона характеризуются высокой пористостью, значительно меньшей, чем заполнители из плотных пород, объемной массой.

В составе песка, щебня и реже гравия могут содержаться высокодисперсные частицы, обычно называемые пылеватыми. К ним относятся частицы большинства глин, представляющие собой плоские чешуйки мельчайших размеров, поверхность которых покрыта субмикро-

скопическими неровностями и изъятиями. Особенность таких частиц — их способность адсорбироваться на более крупных зернах и образовывать на их поверхности рыхлые пленки, а при взаимодействии с водой — структурированную систему, характеризующуюся определенными значениями предельного напряжения сдвига и повышенной вязкостью [5].

Для сопоставления составов песка и щебня (гравия), содержащих зерна различной формы и крупности, используют условное понятие о диаметре зерна, эквивалентном диаметру шарообразных зерен. Как правило, условные диаметры зерен различной крупности, образующих один и тот же песок или щебень (гравий), определяют путем просеивания через сита, отличающиеся диаметром отверстий.

Средний диаметр зерен может быть определен при условии, что поверхность S_c зерен каждого размера равна среднему арифметическому из величин поверхностей, ограничивающих зерна данной крупности. Если принять, что плотность зерен γ_z не зависит от их крупности, то можно написать

$$S_c = \frac{1}{2} \left(\frac{6}{d_1 \gamma_z} + \frac{6}{d_2 \gamma_z} \right) = \frac{3}{\gamma_z} \frac{d_1 + d_2}{d_1 d_2}.$$

С другой стороны, $S_c = \frac{6}{d_{cp} \gamma_z}$. В таком случае имеем

$$\frac{6}{d_{cp} \gamma_z} = \frac{3}{\gamma_z} \frac{d_1 + d_2}{d_1 d_2}.$$

Решив равенство относительно d_{cp} , получим

$$d_{cp} = 2d_1 d_2 / (d_1 + d_2). \quad (6.1)$$

Для стандартного набора сит $d_1 = 2d_2$, следовательно:

$$d_{cp} = 4/3 d_2, \quad (6.2)$$

где d_1 и d_2 — диаметры отверстия сит для зерен данной крупности.

Средние диаметры зерен песка, измеренные по остаткам на ситах с отверстиями 1,2; 0,5 и 0,3 мм составили: 1,6; 0,94 и 0,45 мм соответственно. По формуле (6.2) имеем 1,6; 0,9 и 0,45 мм. Близкие к этим значениям d_{cp} получаются по формуле (6.3) [154]:

$$d_{cp} = \sqrt[3]{\frac{2d_1^2 d_2^2}{d_1 + d_2}}. \quad (6.3)$$

Например, при $d_1=40$ мм и $d_2=20$ мм по формуле (6.2) $d_{\text{ср}}=26,7$ мм, а по формуле (6.3) $d_{\text{ср}}=27,7$ мм.

Зерна песка и щебня (гравия), подразделенные по диаметрам (средней крупности) на группы, называют фракциями. Численно гранулометрический (механический, зерновой или дисперсионный) состав характеризуют процентным отношением массы каждой фракции к общей массе взятой навески.

Результаты гранулометрического анализа обычно представляют в виде гранулометрической кривой. Если такая кривая строится только для песка или только для щебня, тогда по оси абсцисс откладывают значения $d_{\text{ср}}$, характерные для каждой фракции. При построении единой гранулометрической кривой для песка и щебня по оси абсцисс откладывают логарифмы $d_{\text{ср}}$, соответствующие каждой фракции. В указанных двух случаях по оси ординат откладывают процентное содержание (по массе) остатков на ситах (или прошедших через них) каждой фракции крупностью $d_{\text{ср}}$.

6.2. ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ШАРООБРАЗНЫХ ЧАСТИЦ В ЕДИНИЦЕ ЗАНИМАЕМОГО ОБЪЕМА

От плотности упаковки смеси зерен песка и щебня (гравия) зависят многие технологические свойства бетона. При исследовании этого вопроса и выявлении математических зависимостей пользуются моделью фиктивного грунта, состоящего из шаров одинакового диаметра. Плотность упаковки соприкасающихся шаров в такой модели зависит от их взаимного расположения и может быть определена по формуле

$$D_m = \frac{\pi}{6(1 - \cos \theta) \sqrt{1 + 2 \cos \theta}}. \quad (6.4)$$

Согласно (6.4), плотность расположения шаров одного диаметра характеризуется углом θ , образованным гранями ромбоэдра. В зависимости от взаимного расположения шаров угол θ может изменяться от 60° до 90° и в соответствии с этим D_m будет иметь значения от 0,741 до 0,524. По D_m можно вычислить пустотность такой модели, а именно:

$$m_n = 1 - D_m. \quad (6.5)$$

При указанных крайних значениях θ пустотность m_n может меняться в следующих пределах:

$$0,2595 \leq m_n \leq 0,4764.$$

Плотность упаковки рассмотренной модели можно значительно увеличить, если в пустоты между крупными (основными) шарами без их раздвижки поместить шары меньшего диаметра (рис. 6.1). Шары 2, точно помещающиеся в каждой пустоте, образованной основными шарами 1, назовем «помещающимися», а шары с гораздо меньшими диаметрами, расположенные между шарами 1, — «заполняющими» (2 и 3).

При упаковке шаров по схеме рис. 6.1 соотношение их диаметров выражается зависимостью

$$d_{(n-1)} = 0,156 d_n, \quad (6.6)$$

где d_n — диаметр основных шаров; $d_{(n-1)}$ — диаметры меньших по величине заполняющих шаров.

Если учесть, что между шарами возникает трение, препятствующее их компактной упаковке, то соотношение (6.6) должно быть несколько уменьшено и будет равно [5]:

$$d_{(n-1)} = 1/7 d_n. \quad (6.7)$$

Из (6.7) следует, что для полной упаковки каждый следующий диаметр шара должен быть в 7 раз меньше предыдущего, т. е. плотность упаковки шаров различного диаметра возрастает по прогрессии $1/7$, $1/7^2$, $1/7^3$ и т. д.

Допустим, что единица объема шаров диаметром $d_1 = 20$ мм характеризуется величиной $D_1 = 0,524$ и $m_1 = 0,476$. Добавляя 0,476 объемных единиц шаров диаметром $d_2 = 1/7 \cdot 20 = 2,8$ мм, получаем $m_2 = 0,476 \cdot 0,476 = 0,226$ и $D_2 = 0,774$. Внесем в эту систему шаров 0,22 объемных единиц шаров диаметром $d_3 = 1/7 \cdot 2,8 = 0,39$ мм, тогда $m_3 = 0,476 \cdot 0,22 = 0,105$ и $D_3 = 0,895$, и, наконец, при наполнении системы шаровыми частицами $d_4 = 1/7 \cdot 0,39 = 0,054$ мм в количестве 0,105 объемных единиц будем иметь $m_4 = 0,476 \cdot 0,105 = 0,05$ и $D_4 = 0,95$.

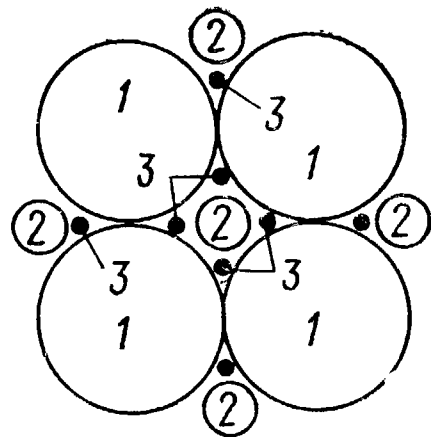


Рис. 6.1.
Упорядоченная упаковка шаров различного диаметра

В соответствии с приведенными расчетами объемное содержание каждой фракции шаров, м^3 , может быть определено по зависимости

$$V_n = D_m - D_{(m-1)}. \quad (6.8)$$

В таком случае плотность упаковки шаров $D_m = 0,95$ по принятой прогрессии достигается при следующем объемном содержании каждой из четырех фракций шаров:

$$\begin{aligned} d_1 &= 20 \text{ мм} - 0,524 \text{ м}^3, \text{ или } 55,4\%; \\ d_2 &= 2,8 \text{ мм} - 0,250 \text{ м}^3, \quad \gg \quad 26,2\%; \\ d_3 &= 0,39 \text{ мм} - 0,121 \text{ м}^3, \quad \gg \quad 12,7\%; \\ d_4 &= 0,054 \text{ мм} - 0,055 \text{ м}^3, \quad \gg \quad 5,7\%. \end{aligned}$$

Подобный расчет плотности упаковки может быть приведен и для шаров с любым другим соотношением их диаметров

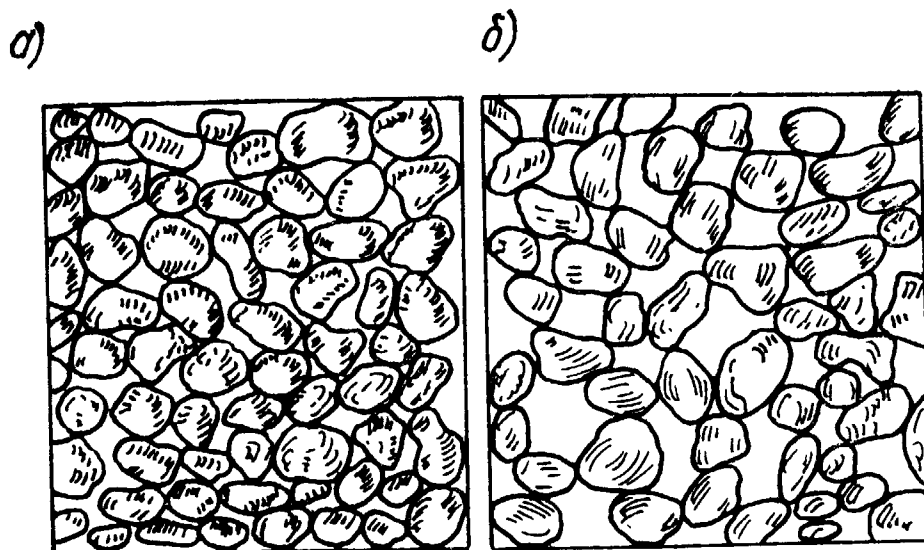
6.3. СТРОЕНИЕ (СЛОЖЕНИЕ) ПЕСКА И ЩЕБНЯ (ГРАВИЯ)

Под строением или сложением таких систем, как песок, щебень (гравий), подразумевается совокупность ряда внешних признаков: размера и формы зерен, шероховатости поверхности и взаиморасположения их в пространстве. От строения сыпучей среды зависят, например, такие ее свойства, как водопотребность, способность деформироваться. Сумма факторов, характеризующих строение песка, щебня, может быть выражена одним параметром — пустотностью. В естественном песке, щебне, где зерна имеют разнообразные форму и размеры, величина пустотности отличается от приведенных теоретических пределов.

Независимо от размеров и формы зерен песка, щебня по аналогии с моделью фиктивного грунта различают рыхлую и плотную упаковку зерен. Рыхлая упаковка характеризуется неустойчивым пространственным взаиморасположением зерен из-за отсутствия контактов соприкосновения всех зерен и большими промежутками между ними (рис. 6.2, а). Плотная упаковка характеризуется устойчивым пространственным взаиморасположением зерен и незначительной пустотностью (рис. 6.2, б).

Рыхлая упаковка может легко переходить в плотную под влиянием нормальной нагрузки и колебательных

Рис. 6.2. Рыхлая (а) и плотная (б) упаковка зерен песка, щебня или гравия



воздействий. Наибольшее уплотнение сыпучих сред достигается при вибрации. При этом степень уплотнения и соответственно величина пустотности не зависят от того, сухие ли зерна или насыщенные водой, а также приложена ли к материалу нормальная нагрузка. Сжатие песка под давлением незначительно изменяет его пустотность и вместе с тем может сопровождаться дроблением зерен при давлении порядка 20 МПа. Плотнотупакованные зерна не реагируют на статическую нагрузку и вибрационное воздействие, так как в этом случае изменяется весьма незначительно взаимное расположение зерен в пространстве.

Автор работы [124] изучал влияние крупности зерен и плотности их упаковки на пустотность. Для опытов брали кварцевый песок из поймы р. Самарки. Было установлено, что в уплотненном песке фракций от 2 до 0,1 мм пустотность практически постоянна и равна 33,4%, а в рыхлом песке она возрастает с уменьшением крупности зерен. Результаты аналогичных опытов по изучению изменения пустотности различных видов песка в виброуплотненном состоянии приведены в табл. 6.1.

Из табл. 6.1 следует, что в виброуплотненном песке пустотность возрастает при содержании фракций менее 0,1 мм. При отсутствии же этих фракций пустотность каждого вида песка является величиной постоянной, когда между смежными фракциями соблюдается одинаковое соотношение; в данном случае α_k (соотношение между отверстиями сит) равно 2. Объясняется это следующим. Если пустотность песка, содержащего две фракции, при отношении $\alpha_k=2$ равна, например, $A\%$, то в таком случае пустотность песка, содержащего больше фракций (между которыми соблюдается отношение $\alpha_k=2$), так-

ТАБЛИЦА 6.1. ВЛИЯНИЕ ВИБРОУПЛОТНЕНИЯ НА ПУСТОТНОСТЬ ПЕСКА

Фракции пес-ка, мм	Пустотность песка, %							
	морской		речной		смесь мор-ского и реч-ного		горный	
	рых-лый	уплот-нен-ный	рых-лый	уплот-нен-ный	рых-лый	уплот-нен-ный	рых-лый	уплот-нен-ный
5—2,5	40,5	28,8	46,2	28,8	38,6	28,8	48,6	32,5
2,5—1,2	43,4	29	47,8	28,75	39,2	28,2	49,2	32,4
1,2—0,6	43,9	29,1	48,5	28,68	38,85	28,9	48,95	32,6
0,6—0,3	46,2	29,2	49,2	28,88	39,7	28,7	49,5	32,2
0,3—0,15	48,6	29	48,4	28,92	38,95	28,92	49,35	32,6
<0,15	49,8	39,5	50,8	40,3	49,95	38,9	53,45	46,2
Нефракцио-нированный без частиц <0,15	—	29	—	28,75	—	28,88	—	32,75

же должна быть равна $A\%$. Это подтверждают результаты опытов по определению содержания в песчаной смеси зерен различной формы. Из табл. 6.2 видно, что в

ТАБЛИЦА 6.2. СОДЕРЖАНИЕ В ПЕСКЕ ЗЕРЕН РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ

Размер фракций песка, мм	Содержание зерен различной формы, %		
	округлых	полуокатанных	угловатых
0,01—0,05	0	9	91
0,05—0,1	6	26	68
0,1—0,25	18	36	46
0,25—0,5	26	37	37
0,5—1	30	38	32
1—2	14	45	41
2—5	6	58	36

песках, содержащих фракции от 5 до 0,1 мм, примерно одинаковое количество округлых, полуокатанных и угловатых зерен.

Частицы крупностью менее 0,1 мм имеют в основном угловатую форму, а следовательно, и большую пористость. Однако увеличение пустотности песка при наличии фракций менее 0,1 мм обуславливается также их способностью адсорбироваться на более крупных зернах и

образовывать вокруг них пленки из сцепленных между собой микрочастиц. Такие пленки раздвигают зерна и способствуют увеличению пустотности песка. Изучение влияния виброуплотнения на пустотность песка свидетельствует о том, что нижний предел песчаной фракции следует ограничить величиной 0,1 мм.

При содержании фракции 0,1 мм большинство кривых гранулометрического состава различных песков резко меняет характер очертания, переходя из крутонаклонных в пологие. Аналогичные закономерности наблюдаются и при исследовании кинетики гидродинамической фильтрации через пористые среды. Из приведенного также следует, что при соблюдении указанных условий все фракции песка, имеющие зерна одинаковой формы, характеризуются примерно одинаковой величиной D_m . Так, для морского песка $D_m=0,71$, для речного $D_m=0,712$, а для горного песка $D_m=0,676$.

Результаты экспериментов по изучению изменения пустотности щебня и гравия показали, что установленные закономерности для песка справедливы и для значительно более крупных зерен в виброуплотненном состоянии [4].

Если в смеси между двумя смежными фракциями щебня или гравия соблюдается отношение $\alpha_k=2$, то в таком случае их пустотность и в виброуплотненном состоянии независимо от содержания в смеси той или иной фракции — величина постоянная. Разница только в том, что пустотность щебня больше пустотности гравия, а пустотность щебня пористых пород больше, чем плотных из-за более развитой (шероховатой) поверхности и относительно меньшей собственной массы, затрудняющих пространственную перегруппировку таких зерен.

Естественный песок с округлой формой зерен и гравий в виброуплотненном состоянии имеют одинаковую пустотность, равную примерно 29%. Пустотность же искусственных песков равна пустотности щебня, из которого они получены дроблением. По опытным данным пустотность дробленого песка в виброуплотненном состоянии колеблется в узких пределах — 0,32—0,34%.

Если соотношение между смежными двумя фракциями гравия или щебня меньше 2, пустотность их в виброуплотненном состоянии увеличивается и в этом случае наблюдается полная аналогия с изменением пустотности песка. Когда отношение между смежными фракциями

более 2, пустотность гравия и щебня уменьшается и тем значительнее, чем больше отношение α_k . Экспериментально установлено, что наименьшая пустотность песка, гравия и щебня в виброуплотненном состоянии достигается в случаях, когда «диаметр» зерен заполняющей фракции относится к «диаметру» зерен основной фракции как 1:8 (для зерен шарообразной формы это отношение составляет 1:7). При α_k менее 8 крупные зерна раздвигаются более мелкими, в связи с чем в каждом конкретном случае пустотность смеси зерен в виброуплотненном состоянии характеризуется различными величинами.

На плотность упаковки смеси зерен различной крупности и соответствующей ей пустотности влияют размеры сосуда, в котором проводятся измерения. Вследствие трения о стенки сосуда плотность упаковки зерен снижается в зависимости от объема сосуда, шероховатости поверхности ограждающих стенок и расстояния между ними. Влияние пристенного эффекта определяется отношением γ_0/γ_∞ (где γ_0 — объемная масса зерен в сосуде данной емкости, γ_∞ — максимальная объемная масса зерен в неограниченном пространстве).

Влияние пристенного эффекта может быть установлено экспериментально при заполнении сыпучей средой сосудов различной емкости путем изменения в них расстояния между ограждающими стенками.

6.4. ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ И ПУСТОТНОСТЬ СМЕСИ ПЕСКА И ЩЕБНЯ (ГРАВИЯ)

На основании рассмотренных закономерностей изменения плотности упаковки и пустотности песка и щебня (гравия) можно сделать следующие выводы. Если в смеси песка и щебня (гравия) между двумя смежными фракциями зерен соблюдается определенное отношение α_k (допустим, равное 2), то в таком случае упаковка зерен данной формы будет тем плотнее, а пустотность тем меньше, чем больше различных фракций зерен содержится в смеси.

Для подтверждения выдвинутого положения воспользуемся теоретическими представлениями о плотности упаковки зерен упорядоченного гранулометрического состава, в основу которых положена схема, приведенная на рис. 6.3, а [154].

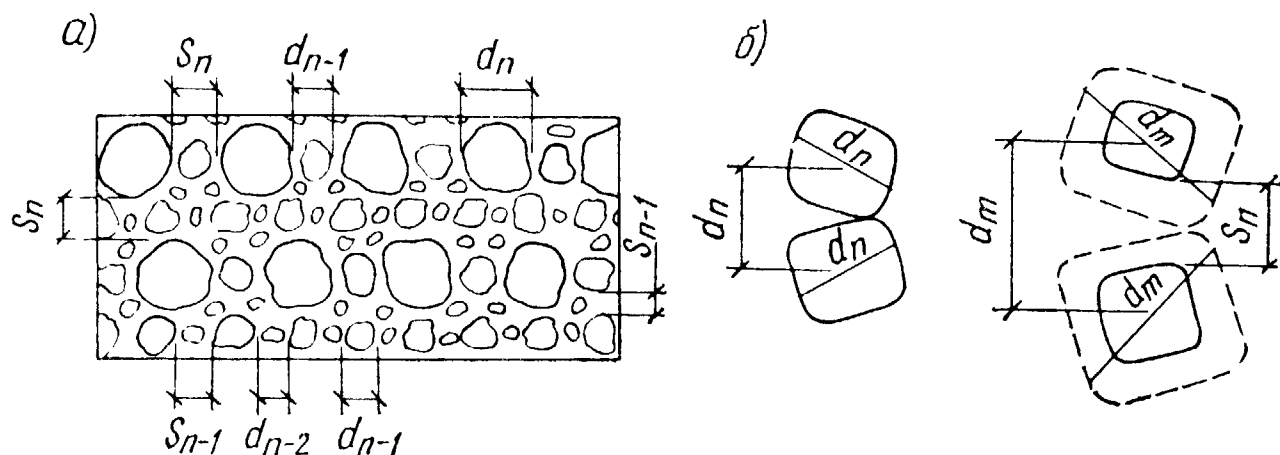


Рис. 6.3. Схема компоновки зерен заполнителя при оптимальной плотности упаковки

Допустим, что смесь состоит из трех фракций зерен одинаковой формы, но разной крупности: $d_{(n-1)}$, d_n , $d_{(n+1)}$ и расстояния между ними равны соответственно: $S_{(n-1)}$, S_n , $S_{(n+1)}$. При объеме одного зерна $V_m = \beta_K d_m^3$ (для шара $\beta_K = \pi/6$) плотность упаковки n — числа зерен диаметром $d_m > d_n$ в воображаемом геометрическом объеме (вместимости) сосуда $V_{\text{м}} = 1$ определяется выражением

$$D_m = \sum_{n=1}^n V_m : V_E = n \beta_K d_m^3 : 1.$$

Заполним емкость V_E таким же количеством n зерен диаметром d_n ; естественно, что суммарный объем всех зерен будет меньше, чем в первом случае, а следовательно, и меньше показатель плотности их упаковки:

$$D_n = \sum_{n=1}^n V_n : V_E = n \beta_K d_n^3 : 1;$$

разделив D_m на D_n , получим

$$d_m/d_n = (D_m/D_n)^{1/3}.$$

Из рис. 6.3, б следует, что $S_n = d_m - d_n$. На этом основании можно написать

$$\frac{d_m - d_n}{d_n} = \left(\frac{D_m}{D_n} \right)^{1/3} - 1.$$

Подставляя полученные выражения в S_n , будем иметь

$$S_n = \left[\left(\frac{D_m}{D_n} \right)^{1/3} - 1 \right] d_n. \quad (6.9)$$

Формула (6.9) позволяет определить расстояние S_n между смежными зернами различной крупности в зависимости от плотности их упаковки в данной емкости.

Для того чтобы зерна следующей (более мелкой) фракции $d_{(n-1)}$ могли поместиться в пустотах между зернами d_n , должно выполняться условие $S_n \geq d_{(n-1)}$, в связи с чем при прогрессии $\alpha_k = 2$ должно быть $S_n \geq 0,5 d_n$. При несоблюдении этого условия гранулометрия фракций будет нарушенной и плотность упаковки смеси зерен различной крупности уменьшится. Рассмотрим это на примере.

Предположим, что в емкость V_E , которую примем за единицу, помещена смесь зерен крупностью от d_1 по d_n и допустим, что количество фракций $n < m$. Обозначим через K_{an} отношение объема, занимаемого зернами крупностью d_n к V_E , т. е. плотность упаковки каждой фракции зерен, содержащейся в смеси заполнителя. В таком случае пустотность смеси зерен $m_{см}$, состоящей только из фракций крупностью от $d_{(n+1)}$ до d_m , будет равна

$$m_{см} = 1 - \sum_{n+1}^m K_a,$$

где $\sum_{n+1}^m K_a$ — плотность упаковки смеси зерен заполнителя после последовательного исключения из нее отдельных фракций.

В таком случае расчетный показатель плотности упаковки зерен отдельных фракций в смеси заполнителя может быть представлен в следующем виде:

$$D_{an} = K_{an}/m_{см} = K_{an}/\left(1 - \sum_{n+1}^m K_a\right). \quad (6.10)$$

Если известны гранулометрические составы песка и щебня (гравия) и экспериментально определен показатель плотности их упаковки в смеси, тогда, пользуясь полученными зависимостями, нетрудно определить, каким образом следует изменить гранулометрический состав, чтобы добиться максимальной плотности упаковки зерен.

Пример. Допустим, что смесь песка и щебня состоит из восьми фракций зерен одинаковой формы и соблюдается прогрессия $\alpha_k = 2$. Требуется определить, при каких условиях можно получить практически максимальную плотность упаковки D_c , равную 0,85, если в виброуплотненном состоянии $\gamma_{п} = 1,886 \text{ т/м}^3$ и $\gamma_{щ} = 1,720 \text{ т/м}^3$.

Для решения этой задачи воспользуемся данными табл. 6.3, в которой помещены гранулометрические со-

ТАБЛИЦА 6.3. СОПОСТАВЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА СМЕСИ ЩЕБНЯ И ПЕСКА

Грануломет- рический состав и рас- четные па- раметры	Приведенный диаметр зерен, мм, при $\alpha_K=2$							
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8
	0,11	0,23	0,45	0,90	1,60	3,33	6,67	13,35
Щебень, %	—	—	—	—	—	8,50	36,50	55
Песок, %	2,10	15,95	21,00	33,10	11,60	16,25	—	—
p_n , %	0,69	5,23	6,88	10,85	3,80	11,04	24,54	36,97
$K_{an}=D_c p_n$	0,005	0,041	0,054	0,085	0,030	0,086	0,191	0,288
$\sum_{n+1}^m K_a = D_c$	0,775	0,734	0,680	0,585	0,565	0,479	0,288	0
$\sum_{i=1}^n K_a$								
m_{cm}	0,225	0,266	0,320	0,405	0,435	0,521	0,712	1
$D_{an} =$	0,022	0,154	0,169	0,210	0,070	0,165	0,268	0,288
$= K_{an}/m_{cm}$								
D_m	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711	0,711
S_n	0,240	0,154	0,277	0,450	1,868	2,090	2,555	4,680

ставы песка и щебня и приведены рассчитанные по формулам параметры.

Из табл. 6.3 следует, что плотность упаковки каждой фракции щебня и песка в отдельности — $D_m=0,711$ или $m_m=0,289$, т. е. одинакова, и это совпадает с экспериментальными определениями (см. табл. 6.1). Далее видно, что фракция песка d_6 не уменьшается в просветах (пустотах) между фракциями d_7 , так как $S_7 < d_6$. Это же относится к фракции щебня d_7 , поскольку $d_7 < d_8$. Для оптимизации гранулометрического состава смеси щебня и песка необходимо изменить их процентное содержание в смеси так, чтобы соблюдалось условие $S_n \leq d_{(n-1)}$, при котором достигается максимальное значение D_c .

При показателе плотности $D_c=1$ и $m_{cm}=\sum_{n+1}^m K_a$ формулу (6.10) можно представить в виде:

$$D_{an} = \frac{p_{t(n)} - p_{t(n-1)}}{p_{t(n)}} ; \quad 1 - D_{an} = \frac{p_{t(n-1)}}{p_{t(n)}} = K, \quad (6.11)$$

где $p_{t(n)}$ и $p_{t(n-1)}$ — число зерен каждой фракции, прошедших через отверстия сит; $P_n = P_{t(n)} - p_{t(n-1)}$ соответствуют остаткам на ситах.

По формуле (6.11) видно, что отношение наиболее крупных фракций ко всему количеству, прошедших через сита $p_{t(n)}$, — величина постоянная. Согласно зависимости (6.11), количество наибольшей фракции, которое проходит через сито, может быть определено уравнением:

$$p_n = p_{t(n)} - p_{t(n-1)} = p_{t(n)} - K p_{t(n)},$$

при $p_{t(n)} = 1$, $p_n = 1 - K^1 = K^0 - K^1$.

Для всех остальных фракций аналогично будем иметь

$$\begin{aligned} p_{(n-1)} &= p_{t(n-1)} - p_{t(n-2)} = p_{t(n-1)} - K p_{t(n-1)} = \\ &= (1 - K) p_{t(n-1)} = (1 - K) K p_{t(n)} = (K^1 - K^2) p_{t(n)}; \\ p_{(n-2)} &= K^2 - K^3; \quad p_{(n-3)} = K^3 - K^4 \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Для прогрессии $\alpha_K = 2$ получим

$$S_n = d_{(n-1)} = \frac{d_n}{2} \left[\left(\frac{D_m}{D_n} \right)^{1/3} - 1 \right],$$

отсюда следует, что

$$D_n = D_m / 3,375 = 0,296 D_m. \quad (6.12)$$

Пользуясь формулой (6.12), можно подбирать композиции заполнителей для бетона с заданным показателем плотности упаковки смеси зерен различной крупности D_c при известных плотностях упаковки каждой фракции, т. е. удельных фракционных плотностях D_m .

При $D_m = 0,71$ (см. табл. 6.3); $D_n = 0,296 \cdot 0,71 = 0,21$ и $K^1 = 1 - D_n = 0,79$ можно определить содержание отдельных фракций в смеси зерен щебня и песка, обеспечивающих получение $D_c = 0,85$ (табл. 6.4).

Согласно табл. 6.4, показатель плотности упаковки $D_c = 0,848$ и минимальная пустотность $\min m_{см} = 0,152$ может быть достигнута путем смешивания щебня с $m_{щ} = 1 - 1,72/2,61 = 0,34$ в количестве 44,4% и песка $m_{п} = 1 - 1,886/2,63 = 0,283$ в количестве 55,6%. Это свидетельствует о необходимости соответствующего изменения гранулометрических составов щебня и песка.

Приняв за основу рассчитанный гранулометрический состав смеси щебня и песка (см. табл. 6.4), можно показать, как будут изменяться значения D_c и $\min m^c$, если

**ТАБЛИЦА 6.4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ОПТИМАЛЬНОГО
ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА СМЕСИ ЩЕБНЯ И ПЕСКА**

Параметр	Расчетные значения па- раметра $p_{(n-m)}$	Содержание от- дельных фрак- ций, %
$p_n = K^0 - K^1$	$1 - 0,79 = 0,21$	24,8
$p_{(n-1)} = K^1 - K^2$	$0,79 - 0,624 = 0,166$	19,6
$p_{(n-2)} = K^2 - K^3$	$0,624 - 0,493 = 0,131$	15,4
$p_{(n-3)} = K^3 - K^4$	$0,493 - 0,389 = 0,104$	12,3
$p_{(n-4)} = K^4 - K^5$	$0,389 - 0,308 = 0,081$	9,5
$p_{(n-5)} = K^5 - K^6$	$0,308 - 0,243 = 0,065$	7,7
$p_{(n-6)} = K^6 - K^7$	$0,243 - 0,198 = 0,051$	6
$p_{(n-7)} = K^7 - K^8$	$0,192 - 0,152 = 0,040$	4,7
$\sum_n^m p_{(n-m)} = D_c$	0,848	100

исключить или добавить отдельные фракции щебня и песка (табл. 6.5).

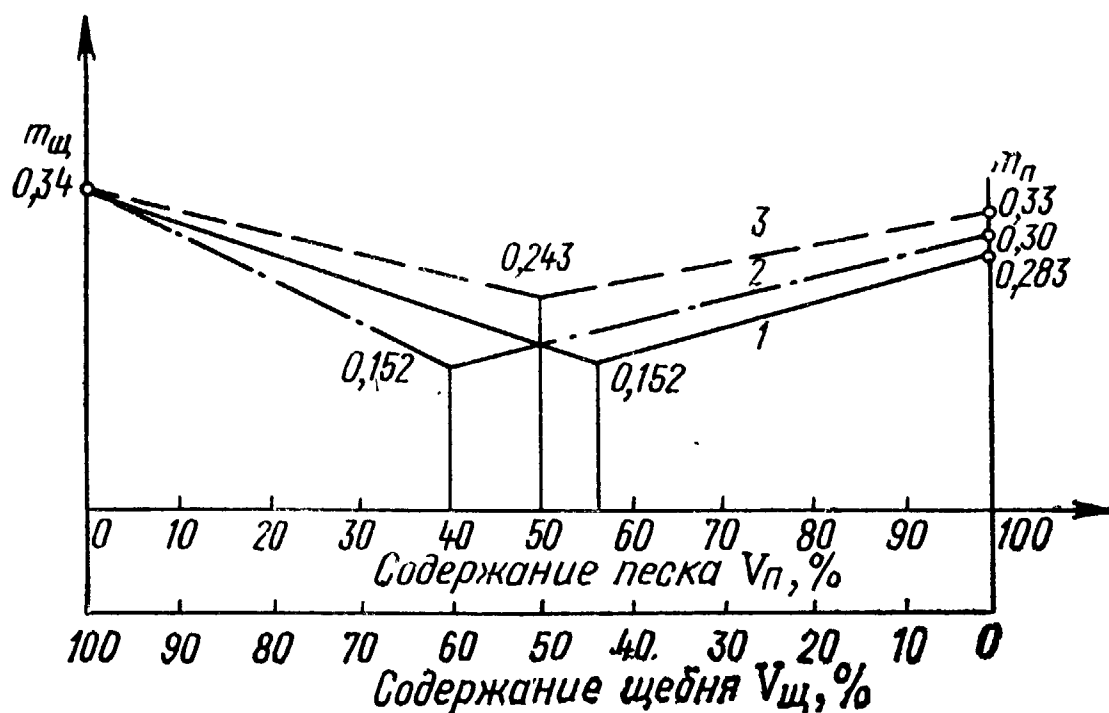
Из табл. 6.5 следует, что показатель плотности упаковки зерен $D_c = 0,848$ может быть получен как при содержании двух фракций щебня в количестве 44,4% и песка — 55,6%, так и при содержании в смеси трехфракционного щебня в количестве 59,8% и пятифракционного песка — 40,2%. При изъятии из песка двух фракций смесь, содержащая 50,35% песка и 49,67% двухфракционного щебня, характеризуется значениями $D_c = 0,757$ и $\min m_{см} = 0,243$.

Расчетный метод подбора оптимального гранулометрического состава смеси щебня и песка, при котором в каждом конкретном случае достигается плотная их упаковка, позволяет получить результаты, которые имеют хорошую сходимость с экспериментальными данными.

Подобрав указанным методом гранулометрический состав щебня и песка, когда пустоты каждой восходящей по крупности фракции заполняются без их раздвижки фракциями меньшего размера, при данном показателе α_k можно путем графического построения определять изменение $m_{см}$ в зависимости от содержания в смеси щебня и песка. Для этого по оси ординат откладывают значения $m_{см}$, а по оси абсцисс, один под другим, соот-

Номер состава	Параметр	Приведенный диаметр зерен, мм, при $\alpha_R=2$									
		d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9	
1		0,11	0,23	0,45	0,90	1,60	3,33	6,67	13,35	26,7	
	p_n $m_{щ(п)}, \%$	0,040 4,7	0,051 6	0,065 7,7	0,081 9,5	0,104 12,3	0,131 15,4	0,166 19,6	0,210 24,8	—	—
	$D_c, \text{ min } m_{cm}$	0,848; 0,152									
2		—	0,40 4,7	0,051 6,0	0,065 7,7	0,081 9,5	0,104 12,3	0,131 15,4	0,166 19,6	0,210 24,8	
	p_n $m_{щ(п)}, \%$										
	$D_c, \text{ min } m_{cm}$	0,848; 0,152									
3		—	—	0,065 8,58	0,081 10,70	0,104 13,75	0,131 17,30	0,166 21,93	0,210 27,74	—	—
	p_n $m_{щ(п)}, \%$										
	$D_c, \text{ min } m_{cm}$	0,757; 0,243									

Рис. 6.4. Зависимость $m_{см}$ от соотношения $V_{п}$ и $V_{щ}$, %



ветственно процентное содержание песка от 0 до 100 и щебня (гравия) от 100% до 0, разделив обе оси абсцисс на десять равных частей.

Отложив на оси ординат экспериментально определенные значения $m_{щ}(m_{гр})$ при $n_{щ}(n_{гр})$, равном 100% и $n_{п}=0$, а $m_{п}$ при $m_{щ}(m_{гр})=0$ и $n_{п}=100\%$ и затем $\min m_{см}$ при соответствующем процентном содержании щебня и песка, получим три точки, которые соединяют двумя прямолинейными отрезками. Ломаная кривая, проведенная указанным способом, будет характеризовать изменение пустотности смеси щебня и песка оптимального гранулометрического состава в зависимости от их процентного содержания в смеси. При более точном изображении этой зависимости через три точки следует провести кривую, координаты которой могут быть определены при помощи приведенного расчетного метода. Однако, учитывая громоздкость вычислений и пологость кривой, ее с достаточной степенью приближения можно заменить двумя прямолинейными отрезками.

В качестве примера на рис. 6.4 показано графическое изображение зависимости $m_{см}$ от процентного содержания в смеси щебня и песка, выполненное по данным табл. 6.5. Из графика видно, что $\min m_{см}$ зависит в каждом конкретном случае в основном от гранулометрического состава песка. При одинаковом зерновом составе щебня (кривые 1 и 3) и различном песке 1 м³ сухой смеси получаем при увеличенном содержании щебня и бóльшем значении $\min m_{см}$ (кривая 3). С другой стороны, при практически одинаковом гранулометрическом составе песка (кривые 1 и 2) $\min m_{см}=0,152$ достигает-

ся как при двух-, так и при трехфракционном щебне, однако в последнем случае (кривая 2) в смеси с песком его требуется больше. Для данного гранулометрического состава смеси щебня и песка по графику на рис. 6.4 можно определить $m_{см}$ при различных их количественных соотношениях.

График изменения пустотности смеси щебня и песка $m_{см}$ в зависимости от соотношения их объемов, аналогичный рис. 6.4, может быть построен другим способом [4]. Результаты вычисления показывают, что $m_{см}$, определенные по объемным массам щебня и песка в рыхло-насыпном, а не виброуплотненном состоянии практически совпадают со значениями $m_{см}$, приведенными на рис. 6.4. В этом случае создаются более благоприятные условия, при которых меньшие по размеру фракции могут расположиться относительно более крупных без их раздвижки. Отсюда следует, что оба графоаналитических способа построения зависимости $m_{см} = f(V_{п}, V_{щ})$, по существу, равноценны.

6.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗЕРЕН ЩЕБНЯ (ГРАВИЯ) И ПЕСКА С ВОДОЙ

Общая пористость зерен песка, гравия и щебня подразделяется на микро- и макропористость. В основу этого деления положен размер самих пор; под микропорами понимается сечение пор размерами менее 1 мм, под макропорами — более 1 мм. Среди микропор выделяют ультракапиллярные (субкапиллярные), диаметр которых меньше 0,1 мкм. В ультракапиллярных передвижение воды под действием капиллярных сил затруднено или вовсе не происходит, так как поры диаметром меньше 1 мкм при смачивании полностью заполняются водой, которая прочно удерживается в них.

Обычно принято считать, что если поры, заполненные воздухом, соединяются с наружной атмосферой, то они являются открытыми; закрытые же поры представляют собой систему, изолированную от атмосферы. В связи с этим при выборе, например, заполнителей для водонепроницаемых бетонов предпочтение отдают тем породам камня, в которых преобладают замкнутые поры. Такой подход к определению пригодности заполнителей для бетона (в основном гидротехнического) обусловлен тем, что породы с замкнутыми порами менее проницаемы для

ТАБЛИЦА 6.6. ПОРИСТОСТЬ И СТЕПЕНЬ ЗАПОЛНЕНИЯ ВОДОЙ ПОР НЕКОТОРЫХ КАМЕННЫХ ПОРОД (ПО ДАННЫМ М. З. СИМОНОВА)

Порода	Средняя пористость	Степень заполнения пор водой, % от объема пор	
		при свободном насыщении	при насыщении под вакуумом
Сиенит	0,005	40—52,3	86,2
Обсидиан			
Граниты	0,012	42,5—54,2	87,8
Известняк	0,0127	47,3—58,4	98,6
Песчаники	От 0,05 до 0,40	53,2—63,5	98,4
Известняковый туф	0,25	61,1—74,8	93,8
Анийская пемза	0,662	33,5—45,1	87,5
Литоидная пемза	0,40	44,5—83,8	97,8
Аванский туф	0,38	62—79,5	98,2
Арктикская туфолава	0,577	62,6—85,1	90,7

воды, а следовательно, и более морозоустойчивы. В действительности же поры в каменных материалах являются сообщающимися, и представление об их замкнутости сложилось по той причине, что водопоглощение всегда меньше пористости.

Экспериментально установлено, что поровые каналы в каменных материалах являются сообщающимися — незамкнутыми (табл. 6.6).

При насыщении каменных пород водой без вакуумирования в среднем только 60% пор заполняются водой, в то время как при насыщении водой тех же образцов под вакуумом (разрежение 500—600 мм рт. ст.) водопоглощение возрастает в среднем до 90%. При большем разрежении степень заполнения пор водой может быть доведена до 100%, т. е. все поры окажутся заполненными водой. Неполное водонасыщение испытанных образцов каменных пород объясняется не замкнутыми поровыми каналами, а наличием в них защемленного воздуха.

При увлажнении каменной породы поровые каналы заполняются неравномерно в связи с тем, что высота и скорость капиллярного поднятия воды в них обуславливаются в первую очередь величиной и характером сечения пор (табл. 6.7).

Известно, что кинетика переноса массы поглощенного вещества в капиллярно-пористых телах определяется

ТАБЛИЦА 6.7. ПОДЪЕМ ВОДЫ В КАПИЛЛЯРАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАДИУСА ПОРОВЫХ КАНАЛОВ (ПО ДАННЫМ АТТЕРБЕРГА)

Радиус капилляров, мм	Пористость, %	Высота капиллярного поднятия h_k , см				Скорость капиллярного поднятия v_k , см/ч, при суточном водонасыщении
		за 24 ч	за 48 ч	максимальное значение	время достижения максимальной высоты h_k , сут	
0,115—0,123	41,8	11,5	12,3	13,1	1	0,48
0,027—0,031	40,4	37,6	39,6	42,8	8	1,57
0,015	41	53	57,4	105,5	72	2,21

вектором (равным по величине разности капиллярных потенциалов), направленным от меньшего к большему потенциалу. Так, в коническом капилляре жидкость движется в сторону узкого его конца, а в системе цилиндрических капилляров движение жидкости происходит от капилляров с большим радиусом к капиллярам с меньшим. Этим же объясняется, что высота h_k и линейная скорость v_k капиллярного поднятия воды возрастают с уменьшением радиуса сечения поровых каналов (табл. 6.7).

При средней кривизне мениска ($1/\rho_k$) капиллярный потенциал $\Psi_{k.п}$ по аналогии с потенциалом поля тяжести выражается зависимостью

$$\Psi_{k.п} = \frac{2\sigma_{ж}}{\rho_{ж}} \frac{1}{\rho_k}, \quad (6.13)$$

а линейная скорость движения жидкости при поверхностном натяжении $\sigma_{ж}$ в элементарном капилляре радиусом r_k и длиной l_k описывается формулой

$$v_k = \frac{2r_k^2 \sigma_{ж}}{8\mu_{ж} l_k}. \quad (6.14)$$

Из приведенных выражений следует, что при прочих равных условиях величины $\Psi_{k.п}$ и V_k будут тем значительнее, чем меньше радиус капилляра r_k .

При водонасыщении каменных материалов часть поровых каналов заполняется водой снизу и сверху, поэтому воздух в них может оказаться в защемленном состоянии и занимать значительные участки поровой структуры каменного материала, главным образом в микропоровых каналах, причем удалить его весьма трудно даже под

большим гидростатическим давлением. Влияние воздушных пузырьков, перекрывающих сечения капилляров, сказывается и на отклонении фильтрационных закономерностей от закона Дарси. Дело в том, что фильтрационный расход q возрастает быстрее, чем градиент давления, что выражается криволинейной зависимостью $q = f_g(dP/dl_k)$.

Основная причина этого — сжатие воздушных пузырьков, перекрывающих пути фильтрации воды. Воздушный пузырек, защемленный в поровом канале, действует подобно клапану: при повышенном давлении воздух сжимается и открывает проход воде. Воздушный пузырек, находясь в искривленных местах порового канала, прижимается к нему под давлением воды и удерживается у стенок канала молекулярными силами.

Воздушные пузырьки могут находиться не только в поровых каналах каменной породы, но и в воде, которая насыщает породу. Для продвижения воды, содержащей пузырьки воздуха, через капилляры требуется гораздо большее давление, чем при движении деаэрированной воды, так как необходимо преодолеть не только ньютоновское трение в жидкости, но и дополнительное сопротивление от воздушных пузырьков, возникающее при их проталкивании через суженные сечения каналов.

Из приведенного следует, что поглощение воды различными каменными породами определяется плотностью их структуры — формой и сечением поровых каналов, поэтому плотные горные породы поглощают меньше воды, чем пористые, например туфы, пемза, аглопорит, керамзит и т. п.

Общее водонасыщение B_z зерен различной крупности определяется количеством воды, заполняющей структурные поры $B_{\text{пор}}$ и адсорбирующейся на поверхности зерен — $B_{\text{ад}}$. Величину B_z различных видов песка устанавливали по следующей методике: навеску сухого песка массой 60—100 г помещали на сутки в сосуд с водой, затем ее извлекали и клали на фильтровальную бумагу, которая отсасывала с поверхности зерен слабосвязанную воду. Форму и рельеф поверхности зерен различных фракций песка фиксировали через микроскоп, а подсчитанное их количество визуально уточняли по кривым статистического распределения.

Количество адсорбированной воды определяли по толщине водных пленок на зернах кварцевого песка и

**ТАБЛИЦА 6.8. ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН
ПЛОТНЫХ ПЕСКОВ (ПО ДАННЫМ М. Г. ЭЛБАКИДЗЕ)**

Средний размер зерен $d_{\text{ср}}$, мм	Кварцевый (вольский)			Искусственный (стеклянный)		
	водопог- лощение по опыт- ным дан- ным	удельная поверх- ность, см ² /г	толщина пленки, мкм	водопог- лощение по опыт- ным дан- ным	удельная поверх- ность, см ² /г	толщина пленки, мкм
1,6	0,00758	18,5	4,1	0,0098	22,2	4,4
0,9	0,0132	33	4	0,022	39,4	5,6
0,45	0,0265	66	4	0,0361	80	4,5
0,23	0,0504	129	3,9	0,0697	154	4,5

стеклянных шарах различного диаметра и их удельным поверхностям (табл. 6.8).

Общее водопоглощение плотных песков определяется главным образом удельной поверхностью зерен: чем мельче зерна, тем больше их удельная поверхность и значительнее адсорбционная способность.

В пористых песках содержание воды, поглощаемой порами, возрастает с крупностью зерен и почти для всех фракций превосходит количество воды, адсорбирующей-ся на поверхности. Водопоглощение пористых песков определяется главным образом водопоглощением порами. При этом общее водопоглощение для всех фракций песка данного вида практически одинаково.

Водопоглощение щебня и гравия определяли по такой же методике, что и для песка — на зернах шарообразной формы. В опытах были применены шары из стекла и гранита, а также естественный гравий, близкий по форме к шару. Образцы вымачивали в воде в течение суток, затем тщательно обтирали фильтровальной бумагой до приобретения поверхностью естественной окраски (без блеска). Затем по массе воды, содержащейся в зернах, определяли водопоглощение порами. В дальнейшем те же зерна помещали вновь в воду на 15 мин и после того, как стечет вода, повторно взвешивали. По приращению массы определяли объем пленочной воды на поверхности зерен.

Толщину пленочной воды устанавливали делением объема ее на удельную поверхность шара соответствующего диаметра (табл. 6.9).

ТАБЛИЦА 6.9. ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ АДсорБИРОВАННОЙ ВОДЫ ОТ КРУПНОСТИ ЗЕРЕН

Материал шара	Диаметр шара, мм			
	60	40	20	10
	Толщина пленки, мкм			
Стекло	25	20	18	16
Гранит	22	18,2	17	14,5
Песчаник (гравий)	22,3	19,48	18	15

Из табл. 6.9 следует, что толщина водной пленки на гравии и щебне намного больше, чем на зернах песка, и колеблется в зависимости от диаметра шаров от 25 до 16 мкм. Такие толстые водные оболочки не обладают упругостью сдвига и по своим физическим свойствам вода, адсорбированная на поверхности крупных зерен, должна считаться гравитационной. Если шар, смоченный водой, подвесить, то с течением времени вода с поверхности стечет и образует в нижней части шара каплю, подвешенную к шару. Объем подвешенной (гравитационной) воды был определен по приращению массы высушенной фильтрованной бумаги; для гравийных зерен диаметром 10—60 мм объем подвешенной воды составляет примерно 50—60% объема воды, адсорбировавшейся на поверхности, для щебня (гранитного) этот объем значительно меньше — 20—25%. В результате образования подвешенной воды толщина пленки достигает примерно 5—10 мкм. Для расчетных целей толщина пленочной воды на зернах крупностью от 10 до 60 мм может быть принята в среднем 18 мкм.

Результаты экспериментального определения водопоглощения некоторых характерных видов песка, щебня и речного гравия сведены в табл. 6.10 и 6.11. Для сравнения приведены экспериментальные данные, характеризующие общее водопоглощение различных песков по разности количеств воды, требуемой для приготовления раствора на вольском песке состава 1 : 3 и цементного геля нормальной густоты (рис. 6.5).

Сопоставляя табл. 6.10 и рис. 6.5, можно видеть, что результаты определения разными методами общего водопоглощения песков хорошо совпадают между собой. Водопоглощение щебня и гравия плотных каменных пород возрастает с уменьшением крупности зерен, однако

ТАБЛИЦА 6.10. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕСКОВ (ПО ДАННЫМ М. Г. ЭЛБАНИДЗЕ И И. Н. АХВЕРДОВА)

Размер фракций песка, мм	Средний размер зерен d_{cp} , мм	Морской песок			Речной песок			Кварцевый песок			Пемзовый песок		
		водопоглощение, %			водопоглощение, %			водопоглощение, %			водопоглощение, %		
		Удельная поверхность $U_{по}$, $см^2/г$	общее $W_{пi}$	$W_{пi}$ поверхностью	$W_{пi}$ порами	Удельная поверхность $U_{пi}$, $см^2/г$	общее $W_{пi}$	$W_{пi}$ поверхностью	$W_{пi}$ порами	Удельная поверхность $U_{пi}$, $см^2/г$	общее $W_{пi}$	$W_{пi}$ поверхностью	$W_{пi}$ порами
5—2,5	3,33	—	—	—	—	9,4	1,914	0,374	1,54	7,4	0,72	0,69	0,03
2,5—1,2	1,6	17,5	1,36	0,7	0,66	20,2	2,07	0,81	1,26	18,5	0,788	0,76	0,028
1,2—0,6	0,9	31,2	1,96	1,25	0,61	37	2,3	1,48	0,82	33	1,32	1,32	0
0,6—0,3	0,45	58,3	2,89	2,33	0,56	72	3,46	2,88	0,58	66	2,65	2,65	0
0,3—0,15	0,23	108	4,5	4,32	0,18	141	6	5,65	0,35	129	5,04	5,04	0
0,15—0,088	0,11	223	9,12	8,94	0,18	293	12,01	17,7	0,31	261	10,4	10,4	0

Примечание. Для овражного и дробленого песка значения водонасыщения поверхностью, взятые из графы «Речной песок», следует помножить на 1,15.

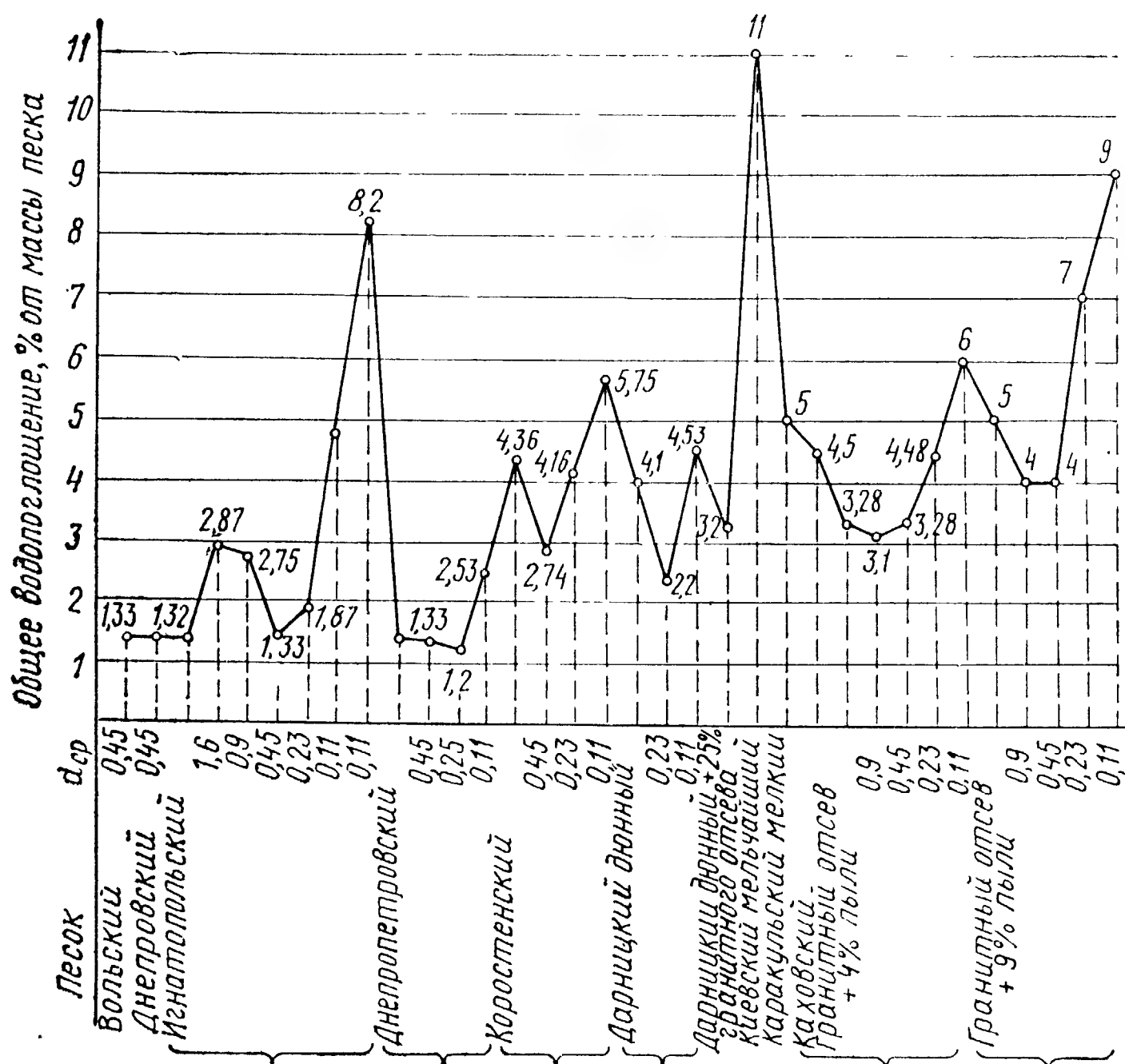


Рис. 6.5. Водопоглощение различных фракций песка (по И. А. Кириенко)

в меньшей мере, чем песка. Для щебня из пористых каменных пород с уменьшением размера зерен общее водопоглощение почти не изменяется. Следовательно, водопоглощение пористых заполнителей, применяемых в легких бетонах, с достаточной точностью может быть оценено по среднему значению водопоглощения песка и щебня.

Глава 7

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ БЕТОННОЙ СМЕСИ

7.1. СТРОЕНИЕ ЗЕРЕН ЗАПОЛНИТЕЛЯ И ВОДОПОТРЕБНОСТЬ БЕТОННОЙ СМЕСИ

Основные факторы, влияющие непосредственно или косвенно на формирование коагуляционной структуры цементного геля в бетонной смеси, — крупность, шерохо-

ватость, пространственная упаковка, величина поверхности и водопоглощения зерен щебня (гравия) и песка (заполнителя). От этих факторов зависит количество цемента и воды, необходимое для придания бетонной смеси определенной формуемости и уплотняемости. В свою очередь цементный гель, связанный адгезионными силами с зернами заполнителя, существенно влияет на плотность их упаковки в бетонной смеси. Отсюда следует, что цементный гель и заполнитель составляют единую, взаимообусловленную в физико-механическом отношении систему.

Обозначив через F_c — площадь поверхности зерен щебня (гравия) и песка; U_c — их удельную поверхность; δ_c — толщину пленки из цементного геля на зернах заполнителя, можно составить зависимости для определения: объема заполнителя

$$V_z = V_c (1 - m_c);$$

удельной поверхности зерен заполнителя

$$U_c = \frac{F_c}{V_c (1 - m_c)};$$

объема пленок (оболочек) из цементного геля

$$F_c \delta_c = U_c V_c \delta_c (1 - m_c);$$

объема зерен заполнителя с пленками из цементного геля

$$V_c (1 - m_c) + F_c \delta_c = V_c (1 - m_c) (1 + U_c \delta_c).$$

Объем пустот между зернами заполнителя после раздвижки их пленками из цементного геля определяют из отношения

$$\frac{V_c m_c V_c (1 - m_c) (1 + U_c \delta_c)}{V_c (1 - m_c)} = V_c m_c (1 + U_c \delta_c).$$

Объем цементного геля, необходимый для заполнения пустот и образования пленок на зернах щебня (гравия) и песка, равен

$$V_r = V_c m_c (1 + U_c \delta_c) + U_c V_c (1 - m_c) \delta_c = V_c (m_c + U_c \delta_c). \quad (7.1)$$

Объем бетонной смеси после раздвижки зерен заполнителя пленками из цементного геля определяется выражением

$$V_{б.с} = V_c (1 - m_c) + V_c (m_c + U_c \delta_c) = V_c (1 + U_c \delta_c).$$

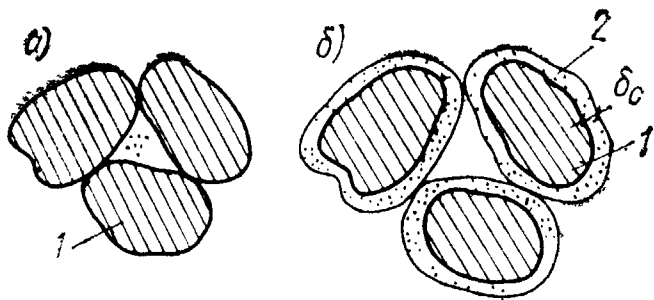


Рис. 7.1. Строение заполнителя до раздвижки цементным гелем (а) и после раздвижки (б)
1 — зерно; 2 — оболочка из цементного геля толщиной δ_c .

При $V_{б.с}=1$ найдем объемы заполнителя и цементного геля, приходящихся на единицу объема бетонной смеси:

$$V_c = 1/(1 + U\delta_c). \quad (7.2)$$

После подстановки (7.2) в (7.1) получим

$$V_r = (m_c + U_c \delta_c)/(1 + U_c \delta_c). \quad (7.3)$$

Поскольку объем цементного геля V_r соответствует объему пустот между зернами заполнителя в бетонной смеси, можно написать, что $m_{с.б} = V_r$. Из этого следует, что в отличие от строения зерен щебня (гравия) и песка в насыпном состоянии их строение в бетонной смеси определяется объемом пустот и удельной поверхностью смеси заполнителей. Толщина пленки δ_c зависит от структуры цементного геля и параметров механического воздействия на бетонную смесь при ее транспортировании и уплотнении (рис. 7.1).

По различным литературным данным, толщина пленки может меняться в пределах 13—25 мкм. При вибрировании бетонной смеси достигается наиболее плотная упаковка зерен заполнителя, в связи с чем в этом случае можно принять $\delta_c = 13$ мкм.

Удельная поверхность заполнителя определяется размером, формой и шероховатостью составляющих его зерен: чем они мельче и больше шероховатость поверхности, тем значительнее удельная поверхность зерен заполнителя и при прочих равных условиях больше $m_{с.б}$. Если известен гранулометрический состав, то удельная поверхность, m^2 , приходящаяся на 1 т массы зерен щебня (гравия) и песка, может быть в общем виде выражена суммой:

$$U_c = U_{п} + U_{щ} = 0,001 \left[Q_{п} \sum_{i=1}^n p_{пi} U_{пi} + Q_{щ} \sum_{i=1}^n p_{щi} U_{щi} \right]. \quad (7.4)$$

Аналогичным образом можно написать уравнение для определения общего водопоглощения смеси зерен щебня (гравия) и песка, которое, как известно можно представить в виде суммы, состоящей из двух членов:

$$B_з = B_{ад} + B_{пог} = 0,0001 \left\{ \left[Q_{п} \sum_{i=1}^n p_{пi} W_{пi} + Q_{щ} \sum_{i=1}^n p_{щi} W_{щi} \right] + \right.$$

$$+ \left[Q_{\text{п}} \sum_{i=1}^n p_{\text{п}i} W'_{\text{п}i} + Q_{\text{щ}} \sum_{i=1}^n p_{\text{щ}i} W'_{\text{щ}i} \right] \}. \quad (7.5)$$

В уравнениях (7.4) и (7.5) обозначены: $Q_{\text{п}}$ и $Q_{\text{щ}}$ — массы песка и щебня (гравия), кг; $p_{\text{п}i}$ и $p_{\text{щ}i}$ — их процентное содержание; $U_{\text{п}j}$ и $U_{\text{щ}i}$ — удельная поверхность, см²/г, $W_{\text{п}i}$ и $W_{\text{щ}i}$; $W'_{\text{п}i}$ и $W'_{\text{щ}i}$ — водопоглощение поверхностью и порами каждой фракции песка и щебня (гравия) соответственно (данные взяты из табл. 6.10 и 6.11).

При необходимости общее водопоглощение смеси зерен различных фракций может быть подсчитано непосредственно по данным табл. 6.10 и 6.11 при помощи зависимости

$$B_3 = 0,0001 \left[Q_{\text{п}} \sum_{i=1}^n p_{\text{п}i} W''_{\text{п}i} + Q_{\text{щ}} \sum_{i=1}^n p_{\text{щ}i} W''_{\text{щ}i} \right], \quad (7.6)$$

где $W''_{\text{п}i}$ и $W''_{\text{щ}i}$ — общая водопотребность каждой фракции песка и щебня (гравия) соответственно.

Количество жидкой фазы в бетонной смеси зависит от требуемой ее формуемости и уплотняемости. В общем случае оно определяется консистенцией цементного геля, водопоглощением смеси песка и щебня (гравия), а также их влажностью. На этом основании можно написать:

$$B_{\text{б.с}} = B_{\text{г}} + B_3 = \text{ЦХК}_{\text{н.г}} + 0,0001 \left[\frac{100 - z_{\text{п}}}{100} Q_{\text{п}} \times \right. \\ \left. \times \sum_{i=1}^n p_{\text{п}i} W''_{\text{п}i} + \frac{100 - z_{\text{щ}}}{100} Q_{\text{щ}} \sum_{i=1}^n p_{\text{щ}i} W''_{\text{щ}i} \right], \quad (7.7)$$

где $z_{\text{п}}$ и $z_{\text{щ}}$ — относительная влажность песка и щебня (гравия), %.

Для бетонных смесей на пористых заполнителях выражение (7.7) можно упростить, так как общее их водопоглощение не зависит от крупности зерен. В таком случае будем иметь

$$B_{\text{б.с}} = \text{ЦХК}_{\text{н.г}} + 0,0001 W'' \left[\frac{100 - z_{\text{п}}}{100} Q_{\text{п}} + \frac{100 - z_{\text{щ}}}{100} Q_{\text{щ}} \right]. \quad (7.8)$$

Здесь следует отметить, что водопоглощение заполнителей в бетонной смеси происходит в несколько иных условиях, чем при непосредственном их взаимодействии с водой. Формирование коагуляционной структуры цементного геля сопровождается постепенно развивающимся процессом насыщения жидкой фазы ионами минералов цемента. В связи с этим снижается интенсив-

ность насыщения заполнителей жидкой фазой в бетонной смеси. Особенно ощутимо это проявляется на пористых заполнителях; по имеющимся экспериментальным данным, водопоглощение их в контакте с цементным гелем составляет 0,65—0,8 суточного насыщения непосредственно в воде. Не допуская существенной погрешности, зависимость (7.8) можно представить в следующем виде:

$$B_{б.с} = ЦХК_{н.г} + 0,000075 W'' \frac{100 - z_{п}}{100} Q_{п} + \frac{100 - z_{ш}}{100} Q_{ш}. \quad (7.9)$$

Попутно представляется возможность оценить сущность методики, использованной при определении общего водопоглощения зерен песка по нормальной густоте цементного слоя. Если принять в (7.7), что $B_{б.с} = \text{const}$, $X = \text{const}$ для данного вида песка, тогда при каждом значении $Ц$ и $K_{н.г}$ уравнение с двумя неизвестными приводится к одному показателю — общему водопоглощению зерен песка — $W''_{п}$.

Аналитические методы расчета водопотребности бетонных смесей в разное время предлагал ряд исследователей. В частности, метод, приведенный в работе [35], сводится к вычислению количества воды, требуемой для бетонной смеси условной (землистовлажной) консистенции $B_{ук}$. Расчет производится по линейной зависимости, которая в общем виде представляет собой следующее равенство:

$$B_{ук} = W_1 Ц + W_2 П + W_3 Г, \quad (7.10)$$

где W_1 , W_2 и W_3 — водопотребность единицы массы цемента, песка и щебня (гравия) соответственно; W_1 — принимается равным 0,23 от массы цемента ($W/Ц = 0,23$ соответствует $0,876 K_{н.г}$).

Для перехода от условной к абсолютной водопотребности бетонной смеси при соответствующей заданной ее подвижности предложена таблица так называемых «чисел консистенции». В зависимости от требуемой подвижности бетонной смеси «число консистенции» умножают на водопотребность $B_{ук}$ и полученное значение принимают за абсолютную водопотребность бетонной смеси.

Несколько позже были введены изменения в изложенную выше методику, а именно: при данной водопотребности цемента, равной $0,23 Ц$, полное количество воды на замес вычисляли по формуле

$$E = \Sigma \frac{P_c N}{\sqrt[3]{d_n d (n + 1)}},$$

где P_c — масса материала, кг, или % общей массы сухой смеси песка и щебня (гравия), размер зерен которых находится в пределах d_n и $d_{(n+1)}$, мм; N — коэффициент, зависящий от свойств заполнителя (плотности, формы и состояния поверхности зерен).

Методика, изложенная выше, была приспособлена к местным условиям. В измененном виде условная водопотребность бетонной смеси связана с осадкой нормального конуса, равной 7 см. Для других осадок конуса приведены поправочные коэффициенты с целью перехода от условной водопотребности к водопотребности, соответствующей заданной подвижности.

По первоначальному виду зависимости (7.10) и экспериментальным данным, приведенным в работе [149], выведена формула для вычисления относительной водопотребности бетонной смеси с осадкой конуса 5—7 см:

$$100W_B = (20 + p/d_{cp})(a + bp + cq),$$

где W_B — искомая водопотребность на 1 кг цемента (B/C); p и q — массовое содержание песка и гравия на единицу массы цемента; a , b и c — коэффициенты, зависящие от свойств применяемых материалов.

После определения W_B вычисляют абсолютную водопотребность на 1 м³ бетона.

Следует отметить, что эти методы не учитывают в должной мере адсорбционную способность цемента и влияние физических свойств заполнителя на водопотребность бетонной смеси. Их основной общий недостаток заключается в том, что водопотребность бетонной смеси связывается с некоторой ее условной величиной и определяется путем введения различных поправочных и переходных коэффициентов, поэтому область применения подобных эмпирических зависимостей ограничивается в основном свойствами цемента и заполнителей, близкими к тем, на базе которых они были получены.

Так, например, нельзя непосредственно определять водопотребность легкой бетонной смеси по приведенным формулам.

В заключение следует отметить, что не вполне удачные попытки различных исследователей увязать водопотребность бетонной смеси с ее подвижностью в виде простой эмпирической зависимости, пользуясь условными величинами, свидетельствуют о том, что такая задача не может быть однозначно решена математически. Очевидно, чтобы установить связь водопотребности с подвиж-

ностью бетонной смеси, требуются дополнительные условия.

В процессе формирования коагуляционной структуры цементного геля количественное соотношение жидкой фазы в компонентах бетонной смеси может изменяться, так как свойства геля зависят от взаимодействия двух капиллярно-пористых систем (цементного геля и заполнителя). На определенной стадии избыточная жидкость в цементном геле поглощается пористым заполнителем, и этот массоперенос может продолжаться до тех пор, пока силы, вызывающие отсос воды и удерживающие ее, не уравниваются. В зависимости от изменения радиуса капилляров во взаимодействующих пористых системах равновесное состояние наступает в различное время. Чем больше воды содержится в цементном геле, тем дольше при данном капиллярном потенциале заполнителя будет продолжаться обезвоживание цементного геля в бетонной смеси.

Поглощение жидкой фазы заполнителем из цементного геля ускоряет его загустевание и это ведет к потере пластических свойств бетонной смеси. Это можно проследить по кинетике массопереноса в бетонной смеси на вулканическом (кармрашенском) шлаке и ахтанакском туфе, отличающихся пористостью и радиусом капилляров. При свободном водонасыщении стабилизация процесса наступает через 30 мин. За это время относительное водонасыщение кармрашенского шлака составляет 84%, а ахтанакского туфа — 65% количества воды, поглощенной в течение 24 ч.

Если при обычном водонасыщении вулканический шлак поглощает больше воды, чем ахтанакский туф, то в процессе их взаимодействия с цементным гелем происходит обратное явление. При всех значениях X от 1 до 1,65 за одно и то же время шлак поглощает из цементного геля больше жидкой фазы, чем туф (рис. 7.2).

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. При погружении заполнителей в воду они насыщаются в условиях атмосферного давления в течение суток в определенной зависимости от их структурной пористости; поскольку пористость вулканического шлака выше, чем туфа, то и водопоглощение его меньше, чем шлака.

При взаимодействии двух капиллярно-пористых систем и наличии градиента влажности перенос вещества

осуществляется от пористого тела с меньшим капиллярным потенциалом к пористому телу с большей его величиной. Поскольку параметры, характеризующие реологические свойства жидкой среды в цементном геле в каждый момент времени, можно считать постоянными величинами, капиллярный потенциал будет зависеть только от радиуса капилляра r_k . В кармрашенском шлаке радиусы всех пор превышают 3×10^{-2} см, а в ахтанакском туфе такие поры составляют незначительную долю от более дисперсных. Следовательно, туф характеризуется большим капиллярным потенциалом и поэтому он отсасывает больше жидкой фазы из цементного геля, нежели кармрашенский шлак. Из рис. 7.2 видно, что чем меньше воды в цементном геле, т.е. меньше сечение структурных пор в нем, тем меньше жидкости отсасывается пористыми заполнителями.

Массоперенос в бетонной смеси вызывает дополнительную контракцию объема цементного геля, при котором из него отжимается некоторое количество жидкой фазы. Если объем цементного геля будет меньше объема пустот в заполнителе, отжатая жидкость сосредоточивается у поверхности его зерен. В случае когда заполнитель не оказывается способным поглотить жидкость, она под влиянием силы тяжести скапливается под его зернами. В этих местах образуются «водные мешки», которые уменьшают поверхность сцепления цементного камня с зернами заполнителя и снижают прочность бетона. Чтобы этого не было, количество цемента и воды затворения следует назначать из расчета, при котором после уплотнения бетонной смеси объем цементного геля будет как минимум соответствовать объему пустот между зернами заполнителя. Применение щебня вместо плотного гравия зачастую устраняет возможность образования водных мешков, так как щебень характеризуется более высоким водопоглощением.

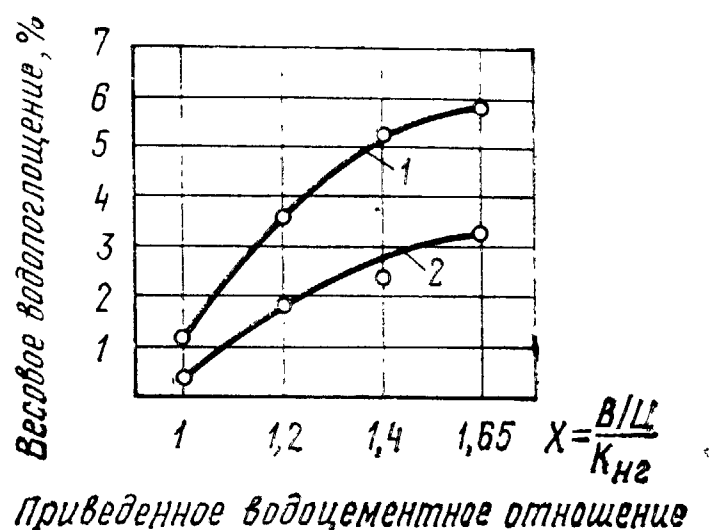


Рис. 7.2. Кинетика водопоглощения

1 — вулканический шлак (кармрашенский); 2 — ахтанакский туф

Вибрирование, вибропрессование, центрифугирование, вибровакuumирование и другие способы уплотнения бетонной смеси, способствуя отжатию жидкой фазы из цементного геля, одновременно предотвращают возможность образования водных мешков под зернами заполнителя.

7.2. ЗАВИСИМОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ПОДВИЖНОСТИ БЕТОННОЙ СМЕСИ ОТ СТРОЕНИЯ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ И СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ

Содержание цемента в бетонной смеси определяется многими факторами, к числу которых в первую очередь относятся: строение и водопоглощение заполнителя, плотность коагуляционной структуры цементного геля и наличие в нем различных добавок.

Формулу для расчета массы цемента в бетонной смеси с учетом перечисленных факторов можно получить из равенства объема пустот между зернами заполнителя $m_{с.б}$ по формуле (17.3) за вычетом количества адсорбированной на них воды — $B_{ад}$ и контракционного объема цементного геля (1.18), т. е.

$$\frac{m_c - 0,000013U_c}{1 + 0,000013U_c} - B_{ад} = Ц [1/\rho_{и} + K_{н.г} (X - b)].$$

Отсюда находим расход цемента — $Ц$, кг/м³:

$$Ц = \frac{\left(\frac{m_c + 0,000013U_c}{1 + 0,000013U_c} - B_{ад} \right) 1000}{\frac{1}{\rho_{и}} + K_{н.г} (X - b)}, \quad (7.11)$$

где b — в зависимости от параметров механического воздействия при уплотнении цементного геля колеблется между 0,292 и 0,396.

Из (7.11) следует, что расход цемента определяется не всем количеством воды в бетонной смеси, а только тем, которое содержится в цементном геле и адсорбировано на поверхности зерен заполнителя. В общем случае расход цемента зависит от плотности упаковки, суммарной поверхности зерен заполнителя и плотности коагуляционной структуры цементного геля.

Анализируя выражение (7.11), можно отметить, что при данном строении и адсорбционном водопоглощении заполнителей расход цемента увеличивается вместе с плотностью структуры цементного геля, а при $X = \text{const}$

количество цемента повышается с уменьшением крупности зерен заполнителя (особенно песка) и $K_{н.г}$. В указанных случаях без существенных изменений физико-механических свойств бетонной смеси и бетона расход цемента можно снизить, вводя в него пластифицирующие добавки. Экспериментально определено, что СДБ в количестве 0,2% массы цемента снижает значение $K_{н.г}$ и $\rho_{ж}$ на 10%.

Если числитель формулы (7.11) обозначить через C_0 , тогда при $\rho_{н.г}=2,48$ г/см³, $(B/C)_{г}=0,4$ и $X=1,34$ расход цемента на 1 м³ непластифицированной бетонной смеси будет равен:

$$C_1 = \frac{C_0}{1/2,48 + 0,3(1,34 - 0,292)} = 1,4C_0.$$

При введении в бетонную смесь СДБ на таком же цементе, но с измененными параметрами: $K_{н.г}=0,27$; $\rho_{ж}=1,35$ г/см³, расход его по формуле (7.11) определится при $X=1,48$:

$$C_2 = \frac{C_0}{1/2,48 + 0,27(1,48 - 0,226)} = 1,34C_0.$$

Следовательно, при добавке СДБ количество цемента в бетонной смеси может быть снижено на 4,5%, что согласуется со многими экспериментальными данными, опубликованными в специальной литературе.

При определении расхода цемента в легких бетонах на заполнителях, содержащих пылевидные фракции, в формулу (7.11) следует подставлять вместо $K_{н.г}$ его значения, учитывающие влияние микрочастиц на адсорбционную способность вяжущего. Микрочастицы, введенные в бетонную смесь вместе с песком, увеличивают контракционный объем цементного геля и снижают расход цемента.

Микрочастицы различных каменных пород, а также трепела, диатомита, трасса и др. характеризуются высокой адсорбционной способностью. В связи с этим при одинаковом строении заполнителя и $(B/C)_{г}$ расход пуццоланового портландцемента будет меньше, чем портландцемента. В этом легко убедиться, если подставить в формулу (7.11) соответствующие значения $\rho_{н}$ и $K_{н.г}$ для этих цементов.

Расход цемента и плотность коагуляционной структуры цементного геля существенно влияют на техноло-

гические свойства бетонной смеси и в первую очередь на ее пластичность (подвижность). Цементный гель придает зернам заполнителя взаимную подвижность, которая в свою очередь зависит от структурной прочности цементного геля и его количества в бетонной смеси. Чем толще слой цементного геля, обволакивающий зерна заполнителя, тем подвижнее (пластичнее) при прочих равных условиях бетонная смесь. С другой стороны, чем выше $(B/C)_г$ или X , тем подвижнее окажется бетонная смесь.

Относительную подвижность бетонной смеси на протяжении многих десятилетий принято определять экспериментальным путем по осадке нормального конуса — О.К.б. Метод этот прост и удобен; он применяется как в заводских условиях, так и непосредственно на строительных площадках. Вместе с тем при пользовании методом конуса требуются большой производственный опыт и развитая интуиция, так как, во-первых, нет прямой связи между величиной осадки конуса и формуемостью бетонной смеси и, во-вторых, по осадке конуса весьма затруднительно вносить поправки в состав бетонной смеси, не допустив при этом ошибок.

Для раскрытия аналитической взаимосвязи между параметрами, предопределяющими величину осадки нормального конуса, впервые в работе [4] приведена такая зависимость, в основу которой была положена формула (3.74), полученная для цементного геля.

Значительная концентрация щебня (гравия) и песка искажает показания нормального конуса, так как при механическом зацеплении зерен крупного заполнителя (в местах их контактов) создается жесткий скелет, препятствующий пластической деформации цементного геля. Учитывая сказанное, минимальную осадку конуса бетонной смеси можно представить зависимостью:

$$\text{О.К.б} = 20f_3 \frac{V_{\Pi}}{V_{\Pi} + V_{\text{щ(гр)}}} \cdot \gamma_б V_{г.б} \frac{X' - 0,876}{0,774}, \quad (7.12)$$

где $\gamma_б$ — объемная масса бетонной смеси, кг/м³; $V_б$ — объем цементного геля в бетонной смеси, м³; f_3 — коэффициент, зависящий от шероховатости зерен заполнителя: для гравия и окатанного песка $f_3=1$; для щебня, дробленого и горного песка плотных каменных пород $f_3=0,9$; $X'=X + \frac{B_{ад}/C}{K_{н.г}}$ (вода, адсорбированная на зернах заполнителя, пополняет количество жидкой фазы цементного геля).

Размерность $O.K._6$ (г·см или кг·см), и на этом основании можем заключить, что величина осадки нормального конуса определяется работой, которую надо затратить, чтобы произошла пластическая деформация объема бетонной смеси под влиянием ее собственной массы.

Анализ зависимости (7.12) показывает, что при данном X' осадка конуса тем больше, чем больше песка содержится в бетонной смеси. При наиболее компактном пространственном размещении зерен заполнителя, т. е. $V_{п} + V_{щ} \approx 1 \text{ м}^3$, независимо от состава бетона осадка конуса получается практически одинаковой, равной 0—1 см. Такие бетонные смеси можно формально отнести к категории жестких, между тем как текучесть их при вибрационной укладке далеко не одинакова, поэтому понятие о жесткости бетонной смеси без дополнительного критерия не дает правильного представления о текучести смеси.

В связи с этим необходимо внести ясность в термин «водоцементное отношение», как это предложено в работе [4].

Такая интерпретация B/C бетонной смеси вносит ясность во многие технологические вопросы. Если содержание воды B_6 в бетонной смеси строго регламентируется следующей суммой: $B_6 = B_{г} + B_{ад} + B_{пог} = B_{г} + B_{з}$, то оба составляющих ее позволяют судить как о плотности коагуляционной структуры цементного геля, так и о физических свойствах использованных заполнителей. Отсюда можно заключить, что дополнительными характеристиками пластичности бетонной смеси могут служить $(B/C)_{г}$, $K_{н.г}$ и параметры, определяющие строение заполнителя, т. е.: U_c и m_c .

В этой связи представляют интерес результаты исследований [113], которыми определено, что суммарная поверхность смеси заполнителей U_c оказывает при прочих равных условиях основное влияние на текучесть (формуемость) бетонной смеси и прочность бетона. В основе этого вывода лежит следующая предпосылка: если зерновой состав заполнителей изменять так, чтобы его суммарная поверхность оставалась величиной постоянной, тогда «текучесть» (пластическая подвижность) бетонной смеси и прочность бетона могут при прочих равных условиях практически сохраняться неизменными. В самом деле, зависимость пластической подвижности

бетонной смеси от U_c обуславливается тем, что при $U_c = \text{const}$ и $X = \text{const}$ отношения $V_{\text{п}}/V_{\text{п}} + V_{\text{щ(гр)}}$ и γ_6 могут колебаться в узких пределах, а поэтому величина О.К.₆ будет в основном предопределяться адсорбционным водопоглощением заполнителей. Поскольку $B_{\text{ад}}$ зависит от суммарной поверхности заполнителей, то $\frac{x' - 0,876}{0,774} = \text{const}$ и $(B/C)_6 = \text{const}$ (считаем, что $B_{\text{пог}}$ для заполнителей плотных каменных пород изменяется в весьма узких пределах) и, согласно (7.12), О.К.₆ = const.

Сказанное выше может быть сформулировано так: при заполнении цементным гелем пустот между зернами щебня (гравия) и песка и одинаковой их относительной раздвижке пластическая подвижность бетонной смеси, оцениваемая по осадке нормального конуса О.К.₆, может оставаться неизменной, если при данном значении $K_{\text{н.г}}$ $X = \text{const}$.

Результаты исследований [113] показали, что на одних и тех же материалах (цементе и заполнителе), но при разных расходах цемента, бетонная смесь одной и той же пластической подвижности содержит одинаковое количество воды. Это свидетельствует о том, что изменение в некоторых пределах пустотности заполнителей и плотности структуры цементного геля не сказывается на изменении расхода воды и пластической подвижности бетонной смеси.

Согласно зависимостям (7.11) и (7.12), количество воды в бетонной смеси может быть изменено при соот-

ТАБЛИЦА 7.1. ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ X И C ПРИ $B_{\text{г}} = \text{const}$

$V_{\text{г.б}}, \text{ л}$	X	C	$B_{\text{г}}$	J_e	$\frac{X_1}{X_2}$	$\frac{V_{\text{г.б}} (2)}{V_{\text{г.б}} (1)}$	$\frac{C_2}{C_1}$
164 182	1,50 1,20	209 262	94 94	0,81 0,42	1,25	1,105	1,26
162 190	1,65 1,27	204 265	101 101	1 0,51	1,30	1,13	1,30
210 234	1,65 1,27	254 328	135 125	1 0,51	1,30	1,10	1,29
220 276	1,65 1	265 435	131 131	1 0,16	1,65	1,25	1,65

ветствующих значениях X и объемах цементного геля, т.е. расходах цемента. Пользуясь данными табл. 7.1, определим пределы изменения X и C , при которых может соблюдаться условие $B_r = \text{const}$.

Из табл. 7.1 можно сделать вывод, что постоянство расхода воды при неизменной пластической подвижности бетонной смеси, т.е. величине $O.K._6$ определяется условием

$$X_1/X_2 = C_2/C_1. \quad (7.13)$$

Это условие может быть получено следующим путем:

$$\frac{(B/C)_1 K_{н.г}}{(B/C)_2 K_{н.г}} = \frac{X_1}{X_2}.$$

Поскольку $B_r = \text{const}$, будем иметь $\frac{X_1}{X_2} = \frac{C_2}{C_1}$.

Вязкопластические свойства присущи цементному гелю при значениях X от 1 до 1,65; следовательно, $X_1 = 1,65$ и $X_2 = 1$. На этом основании из соотношения (7.13) получаем

$$C_2 = 1,65C_1.$$

Если принять, что $C_1 = 260 \text{ кг/м}^3$, то в таком случае $C_2 = 1,65 \times 260 = 430 \text{ кг/м}^3$. В экспериментах максимальный расход составлял 423 кг/м^3 , что удовлетворительно согласуется с расчетной величиной C_2 .

Приведенным подтверждается, что расход цемента определяется не только количеством воды в цементном геле, но и объемом его в бетонной смеси. При этом чем меньше воды в цементном геле, тем больше его должно содержаться в бетонной смеси для сохранения заданной пластической подвижности.

Таким образом, можно считать установленным, что правило о постоянстве количества воды при неизменной пластической подвижности бетонной смеси* справедливо, если соблюдается указанная выше обратная пропорциональность между водоцементным отношением и расходом цемента.

В соответствии с этим правилом абсолютное количество воды при неизменной пластической подвижности бетонной смеси должно возрасти вместе с увеличением

* Это правило впервые сформулировано В. И. Сорокером.

адсорбционной способности заполнителя и цемента. При постоянном значении X и данной адсорбционной способности цемента для получения определенной пластической подвижности бетонной смеси на щебне надо больше воды и цемента, чем для смеси на гравии; на пористых заполнителях водопотребность бетонной смеси и расход цемента выше, чем на щебне из плотных каменных пород. Для достижения одинаковой пластической подвижности бетонную смесь на крупном песке надо затворять меньшим количеством воды, нежели при использовании в такой же массе мелкого песка.

По величине осадки нормального конуса не всегда удается правильно оценивать формуемость и уплотняемость бетонной смеси, так как при определении этих свойств не учитываются тиксотропные превращения цементного геля, проявляющиеся в различной степени при механических (главным образом вибрационных) воздействиях.

Для оценки формуемости и уплотняемости бетонной смеси под влиянием вибрации используют вибровискосиметр и эти свойства характеризуются временем истечения бетонной смеси из одной емкости в другую.

Рассматривая истечение бетонной смеси из заполненного отверстия в техническом вибровискосиметре (рис. 7.3, а) как установивший процесс и учитывая зависимость (4.27), по аналогии с [122], можно записать:

$$\frac{dh}{dt} = -k_k \frac{1}{\mu_m^*} [(h - h_1)(\gamma_0 - 2\tau_0)], \quad (7.14)$$

где h — переменная высота столба смеси во внутреннем цилиндре; h_1 — переменная высота столба смеси в наружном цилиндре; k_k — константа технического вискозиметра; t — время истечения; μ_m^* — условная вязкость бетонной смеси, П.

Для соблюдения условия о неизменности геометрической характеристики технического вискозиметра необходимо, чтобы зазор между нижней кромкой внутреннего цилиндра и днищем прибора оставался постоянным, т. е. $h_1 = H - h$, тогда (7.14) получит вид:

$$\frac{dh}{dt} = -k_k \frac{1}{\mu_m^*} [(2h - H_0)(\gamma_0 - 2\tau_0)]. \quad (7.15)$$

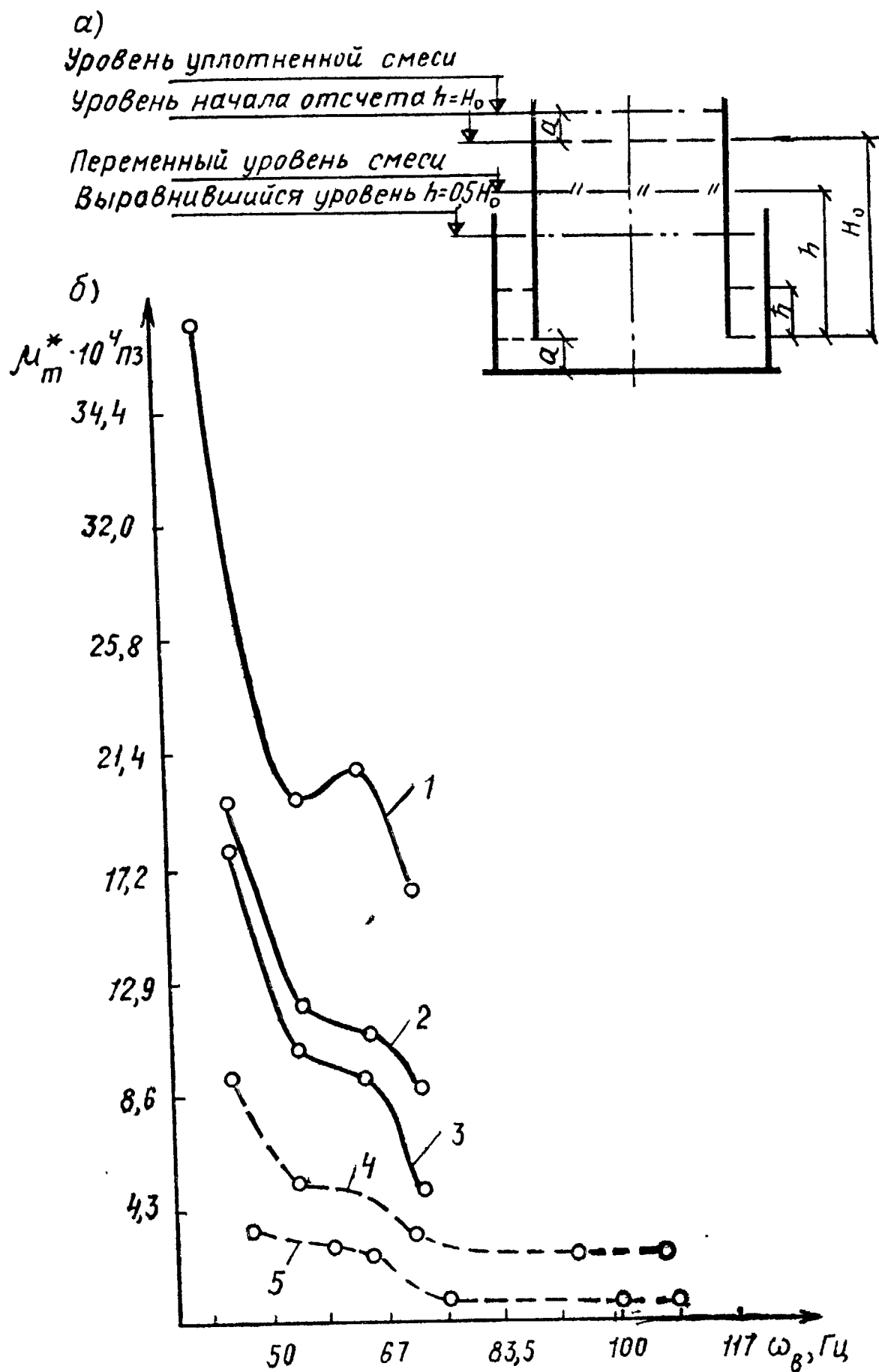


Рис. 7.3. Схема вибровискозиметра (а) и пластическая вязкость бетонной смеси (б)

1, 2 и 3 — при $(B/C)_{\text{нач}}^{\text{нач}} = 0,41$ и $a_B = 0,24; 0,32$ и $0,37$ мм; 4 и 5 — при $(B/C)_{\text{нач}}^{\text{нач}} = 0,54$ и $a_B = 0,17$ и $0,37$ мм

Интегрируя в пределах, в которых может изменяться напор, т. е. от H_0 до H_1 , получим

$$\int_0^t dt = - \frac{\mu_m^*}{k_K (\gamma_0 - 2\tau_0)} \int_{H_0}^{H_1} \frac{dh}{2h - H_0} \quad (7.16)$$

Отсюда

$$t = \frac{\mu_m^*}{2k_k(\gamma_0 - 2\tau_0)} \ln \frac{H_0}{2H_1 - H_0}.$$

Если по условию опыта $H_1 = 0,8 H_0$, то время истечения будет равно

$$t = 0,256 \frac{\mu_m^*}{k_k(\gamma_0 - 2\tau_0)}. \quad (7.17)$$

Из зависимости (7.17) следует, что время истечения t бетонной смеси из одной емкости в другую до достижения ею заданного уровня $h = 0,5 H_0$ (см. рис. 7.3, а) зависит от реологических параметров цементного геля и константы прибора. Величина k_k характеризуется формой и размером отверстия (через которое происходит истечение бетонной смеси), изменением площади сечения потока и его расхода при неустановившемся режиме течения и другими побочными факторами.

В зависимости от величины μ_m^* и τ_0 время t может изменяться от ∞ , когда $\gamma_0 \leq 2\tau_0$, до нескольких секунд при $\tau_0 = 0$. Для этого случая выражение (7.17) принимает вид, соответствующий системе с одним реологическим параметром, — пластической вязкости μ_m^* [122], а именно

$$t = \frac{\mu_m^*}{9,35 k_k}. \quad (7.18)$$

Технический вискозиметр предназначен в основном для оценки формуемости «жестких» бетонных смесей, приобретающих свойство текучести только в процессе тиксотропных превращений цементного геля. Поэтому t — это время, в течение которого при данных динамических параметрах вибрации величины μ_m^* и τ_0 уменьшаются до таких минимальных значений, при которых бетонная смесь достигает в сообщающихся емкостях заданного уровня, а в цементном геле устанавливается новое устойчивое энергетическое равновесие сил взаимодействия между структурными элементами.

Эти явления будут происходить в полной мере при резонансном совпадении частоты вынужденных колебаний (частоты колебаний вибратора) с собственными частотами колебаний сольватированных цементных частиц. При резонансном режиме оценки формуемости бетонной

смеси время t может быть определено по зависимости (7.18). При этом под величиной μ_m^* будет подразумеваться некоторый условный реологический параметр, который косвенно учитывает влияние τ_0 .

На основе такого предположения в работе [122] приведены результаты экспериментов по определению условной вязкости μ_m^* бетонных смесей двух составов при различных частотах и амплитудах колебаний вибратора. Для ускорения процесса истечения (уменьшения влияния структурной прочности цементного геля τ_0) применяли пригруз интенсивностью 0,0018 МПа.

На кривых 1, 2 и 3 изменения пластичной вязкости бетонной смеси с $(B/C)_6=0,41$ (см. рис. 7.3, б) имеются сингулярные точки, которые независимо от значений амплитуды колебаний возникают при одинаковых частотах вынужденных колебаний 67—70 Гц. На кривых 4 и 5, соответствующих составу с $(B/C)_6=0,54$, эти характерные точки практически не обнаруживаются из-за малой структурной прочности цементного геля в этом случае. В обоих составах были использованы одинаковые материалы с той лишь разницей, что во втором составе содержалось на 69 кг меньше гравия и песка и больше цементного геля за счет увеличенного на 46 л содержания воды. В результате перерасчета определено, что в первом составе $X \approx 1,1$, а во втором $X \approx 1,55$. По формуле (2.64) и табл. 2.2 нетрудно установить, что при $X \approx 1,1$ в цементном геле при указанной частоте вынужденных колебаний возникают резонансные явления, способствующие тиксотропному его разжижению, а при $X \approx 1,55$ резонансное совпадение частот собственных колебаний с вынужденными улавливается слабо.

Взаимосвязь между пластической подвижностью бетонной смеси, определенной по осадке нормального конуса, и пластической (технической) вязкостью, измеренной при помощи технического вискозиметра, видна из рис. 7.4. Эти экспериментальные данные показывают, что оба параметра, косвенно характеризующие формуемость бетонной смеси, зависят при данном составе заполнителей от количества воды, содержащейся в ней, или точнее от структурной прочности цементного геля.

В свете изложенного необходимо отметить, что при $X=0,876$ бетонная смесь состоит из отдельных, не связанных между собой комочков и зерен заполнителя,

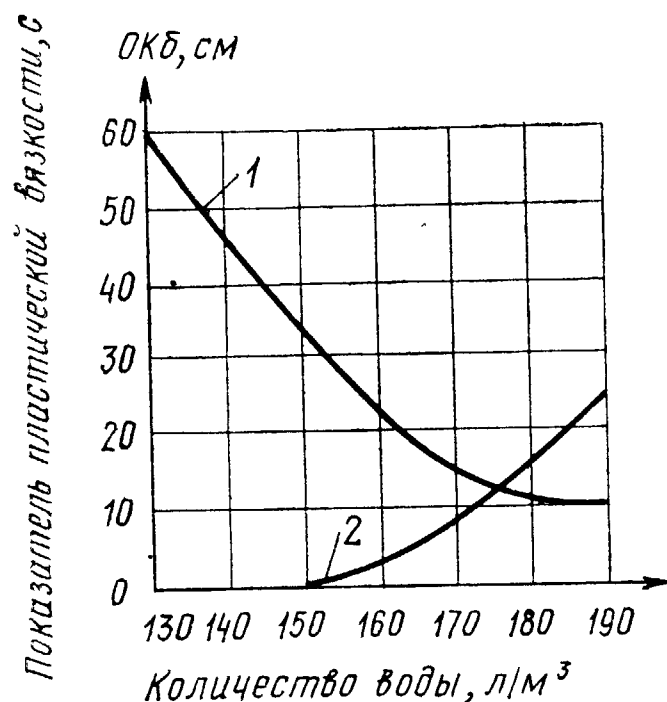


Рис. 7.4. Зависимость пластической вязкости и осадки нормального конуса от содержания воды в бетонной смеси (по А. Е. Десову)

1 — пластическая вязкость; 2 — осадка конуса

покрытых упругими оболочками из цементного геля. Такая бетонная смесь не проявляет вязкопластические свойства и формуемость ее не зависит ни от состава, ни от вида заполнителя, поскольку она представляет собой сыпучую (землисто-влажную) массу.

При вибрировании, например с частотой 50 Гц, комочки приходят во вращательное движение. Сталкиваясь друг с другом, они подпрыгивают и поэтому затрудняют уплотнение бетонной смеси. Особенно сильно разрыхляется поверхностный слой из-за от-

сутствия пригруза лежащего выше слоя. Для соединения разрозненных комков необходимо пригрузить свободную поверхность бетонной смеси с тем, чтобы сблизить и прижать комки друг к другу до полного их слипания под действием вибрации.

Такая бетонная смесь сравнительно легко высыпается из бункеров и распределяется в форме при встряхивании (вибрировании). Поэтому определяющим показателем жесткой (землисто-влажной) бетонной смеси является не формуемость, а уплотняемость, под которой следует подразумевать ее способность сжиматься под влиянием собственной массы и механического воздействия.

Чтобы судить о формуемости бетонных смесей, методы ее оценки должны соответствовать условиям формирования (бетонирования) изделий и конструкций.

7.3. ФОРМУЕМОСТЬ И УПЛОТНЯЕМОСТЬ БЕТОННОЙ СМЕСИ

В отличие от формуемости, под которой надо понимать свойство материала (тела) заполнять и принимать любую заданную форму в условиях сжатия со сдвигом, уплотняемость характеризует способность материала

(тела) пластически деформироваться (сжиматься) под действием собственной массы и приложенного нормального давления без нарушения структурной сплошности.

В технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий формование и уплотнение составляют два взаимосвязанных процесса: при центрифугировании вначале на малых оборотах формы распределяют бетонную смесь, т. е. формуют изделие, а затем уплотняют ее под действием прессующего давления при максимальных оборотах формы. Аналогичным образом следует поступать при вибрировании, вибропрессовании, вибровакуумировании и т. п.

При механическом воздействии на структурно-однородный материал, каким является цементный гель, оба свойства — формуемость и уплотняемость — могут проявляться одновременно. Бетонная смесь относится к структурно-неоднородной двухкомпонентной системе, состоящей из различных по свойствам капиллярно-пористых тел: сжимаемого цементного геля и малоподатливой смеси зерен щебня (гравия) и песка, поэтому формуемость и уплотняемость бетонной смеси обуславливаются разными физическими явлениями.

Для равномерного распределения бетонной смеси в какой-либо емкости, т. е. придания ей определенной формы, достаточно энергичного встряхивания, при котором достигается пространственная перегруппировка зерен заполнителя. Однако в этом случае аналогичное явление в цементном геле не происходит, так как при встряхивании из-за низкой частоты в нем не могут проявляться обратимые тиксотропные превращения, способствующие сближению частиц цемента и их более плотной упаковке.

В бетонной смеси сжимаемым элементом является цементный гель, заключенный между зернами заполнителя, которые образуют жесткий, практически несжимаемый каменный каркас. Если нормальное давление будет приложено непосредственно к такому каркасу, тогда сжатие цементного геля может произойти либо вследствие раздвижки зерен заполнителя (при избытке цементного геля в бетонной смеси), или же в процессе раздробления зерен заполнителя. Поскольку это приводит к разуплотнению бетонной смеси, раздробление при всех методах силового воздействия на бетонную смесь необходимо исключить.

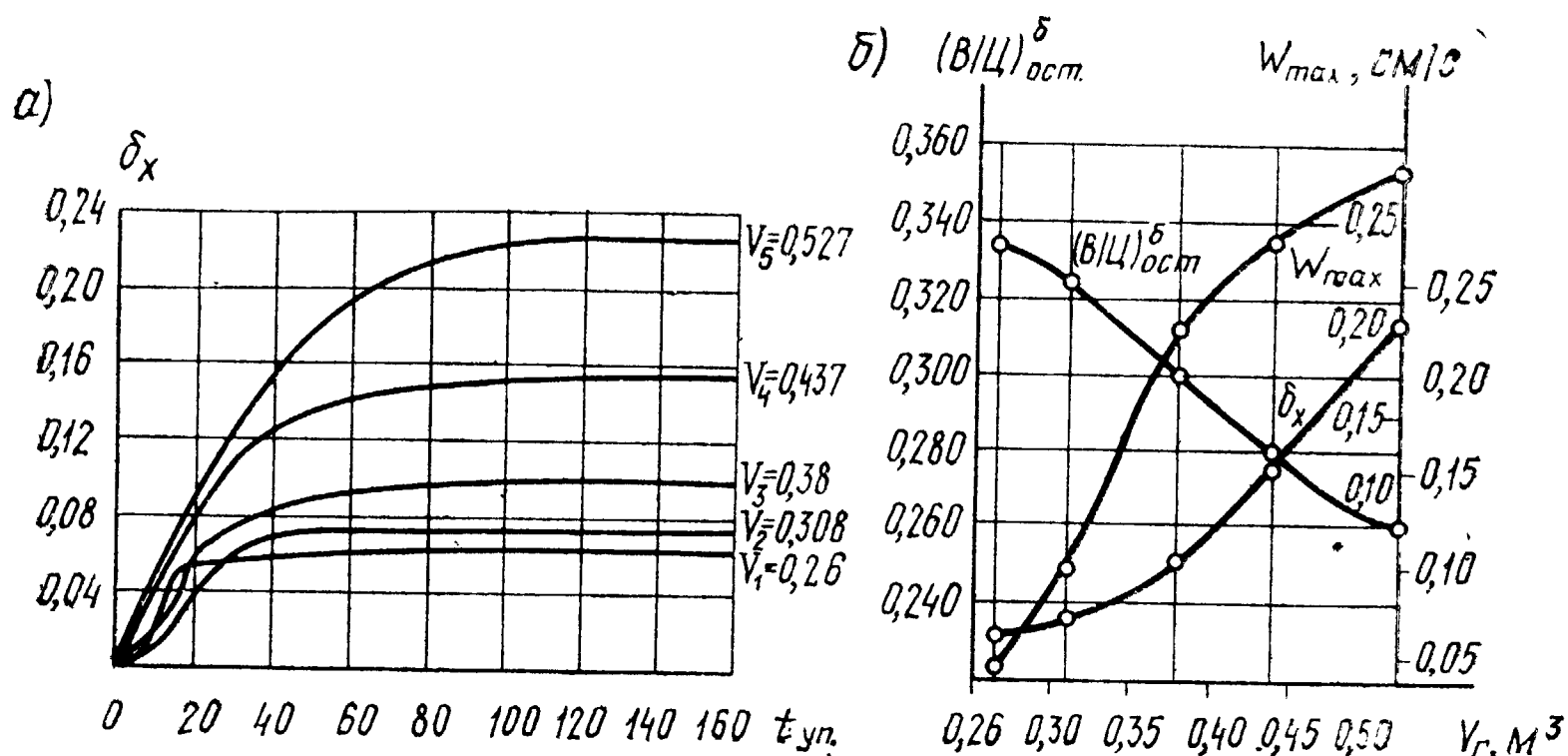


Рис. 7.5. Влияние объема цементного геля V_g при $X=1,3$

а — на кинетику относительной деформации сжатия бетонной смеси; б — на максимальную скорость фильтрации W_{max} и остаточное значение $(B/C)_{\delta_{отс}}$

Дробления зерен заполнителя можно избежать, если они будут раздвинуты на определенную величину и пространство между ними будет заполнено цементным гелем. В этом случае уплотнение под нормальным давлением бетонной смеси будет сопровождаться сжатием (контракцией) цементного геля и сближением зерен заполнителя.

Расстояние (раздвижка) между зернами заполнителя, при котором обеспечивается указанное выше условие, зависит от величины нормального давления, содержания жидкой фазы в цементном геле, т.е. значения $(B/C)_r$ и характера физико-химического процесса, обусловленного механическим воздействием при уплотнении бетонной смеси.

Дополнительная контракция объема цементного геля, возникающая под воздействием нормального давления, может быть прямым следствием сближения сольватированных частиц цемента и отжатия части жидкой фазы. В ряде случаев контракция объема может быть вызвана перераспределением жидкости при обнажении сухих поверхностей в процессе пептизации агрегированных цементных частиц и высвобождением вследствие этого аккумулированной поверхностно-активной энергии, ведущим к увеличению интенсивности сил взаимодействия между частицами.

Из приведенного заключаем, что при вибропрессовании и центрифугировании бетонной смеси цементный гель должен занимать больший начальный объем, чем при уплотнении вибрированием. Если цементный гель содержится в бетонной смеси в недостаточном объеме, то внешнее давление будет восприниматься скелетом из зерен заполнителя, в связи с чем прекратится отжатие жидкой фазы из цементного геля и его уплотнение.

Исследование кинетики уплотнения бетонной смеси проводили на образцах, изготовленных с использованием

ТАБЛИЦА 7.2. СОСТАВЫ БЕТОНА

№ состава	Расход материалов, кг				X	$(B/C)_{нач}$	$V_{гв}$ бетонной смеси, м³	γ_6 , кг/м³
	Ц	П	Щ	В				
1	313	828	1110	158	1,3	0,505	0,260	2409
2	368	778	1045	186		0,486	0,308	2377
3	453	697	937	229		0,466	0,380	2316
4	522	632	850	263		0,453	0,437	2264
5	628	534	718	318		0,441	0,527	2197
6	642	625	842	228	0,876	0,314	0,442	2337
7	603	631	840	241	1	0,353	0,442	2315
8	530	625	843	267	1,3	0,451	0,443	2266
9	345	812	1095	166	0,876	0,368	0,277	2418
10	326	810	1090	173	1	0,413	0,344	2399
11	281	811	1092	184	1,3	0,520	0,395	2368

ем портландцемента — $K_{н.г}=0,287$ при различном объемном содержании цементного геля и одинаковых значениях $(B/C)_{нач}^6$ (табл. 7.2). Виброотформованные образцы уплотняли при одинаковых величинах и скоростях приложения нормального давления.

Кинетика изменения относительной деформации сжатия δ_x бетонной смеси составов № 1—5 (табл. 7.2) при уплотнении ее под давлением $P=2$ МПа показана на рис. 7.5, а; кривые изменения $(B/C)_{ост}^6$, максимальной скорости фильтрации жидкой фазы W_{max} (при отжатии ее под указанным давлением) и относительной деформации δ_x в зависимости от объема цементного геля приведены на рис. 7.5, б*.

Из экспериментальных данных следует, что с увеличением объема цементного геля V_g возрастает абсолютная величина δ_x и время, в течение которого достигается стабилизация относительных величин деформации сжатия бетонной смеси; соответственно снижаются значения $(B/C)_{ост}^6$ и возрастает скорость фильтрации жидкой фазы W_{max} .

Можно заметить, что при $V_g \geq 0,38$ м³ более интенсивно увеличивается относительная деформация δ_x и изменяются остальные характеристики уплотняемости бетонной смеси. На этом основании можно заключить, что при $P=2$ МПа объем цементного геля в бетонной смеси не должен быть менее 0,38 м³, так как в противном случае внешнее давление будет восприниматься каменным скелетом из зерен заполнителя раньше, чем произойдет в указанных условиях отжатие жидкой фазы из бетонной смеси.

С увеличением объема цементного геля характер кривой отжатия жидкой фазы изменяется: чем больше V_g , тем быстрее она вытесняется (больше w_{max}) и скорее завершается процесс уплотнения бетонной смеси. На скорость фильтрации жидкости из бетонной смеси существенно влияют скорость передачи нормального давления $V_{пд}$. Согласно экспериментальным данным, полученным при уплотнении бетонной смеси состава № 4 (см. табл. 7.2) под давлением $P=2$ МПа, приложенном со скоростью $V_{пд}$ от 4 до 60 мм/мин, видно (табл. 7.3), что $(B/C)_{ост}^6$ и δ_x практически не зависят от скорости $V_{пд}$,

* Исследования были проведены в ИСиА Госстроя БССР канд. техн. наук Э. Л. Капланом под руководством автора.

ТАБЛИЦА 7.3. ВЛИЯНИЕ $V_{п.д}$ НА УПЛОТНЯЕМОСТЬ БЕТОННОЙ СМЕСИ

$V_{п.д}, \text{мм/мин}$	$(B/C)_{ост}^6$	$W_{max}, \text{см/с}$	δ_x	Количество отжатой жидкос- ти, л
4	0,279	0,046	0,14	53,2
10	0,274	0,092	0,14	54
20	0,275	0,118	0,143	55
60	0,276	0,201	0,144	54,5

при которой давление передается на уплотняемую смесь, между тем как с ее увеличением W_{max} , с которой происходит отжатие жидкости из бетонной смеси, возрастает.

Скорость отжатия жидкой фазы из бетонной смеси в значительной мере зависит от начального значения $(B/C)_г$ и прессующего давления. Чтобы установить закономерность изменения W_{max} от указанных двух параметров, в экспериментах уплотняли под нормальным давлением бетонную смесь (составы № 6, 7 и 8, табл. 7.2) при $V_г=0,442 \text{ м}^3$ и $(B/C)_г$ в диапазоне значений 0,876 $K_{н.г}$; 1 $K_{н.г}$ и 1,3 $K_{н.г}$ ($K_{н.г}=0,287$).

Результаты экспериментов, изображенные графически на рис. 7.6 в виде однотипных кривых, свидетельствуют об идентичном характере изменения скорости отжатия жидкой фазы под нормальным давлением из бетонной смеси и цементного геля. В обоих случаях с увеличением начального значения $(B/C)_{нач}$ скорость отжатия жидкой фазы W_{max} возрастает, при этом большие значения соответствуют цементному гелю. Объяснить это можно тем, что при прочих равных условиях в процессе фильтрации жидкой фазы из цементного геля преодолевается меньшее сопротивление, чем при отжатии ее из бетонной смеси, в которой жидкости приходится преодолевать значительное сопротивление, огибая зерна заполнителя. В связи с этим фильтрационные пути в бетонной смеси длиннее, чем в цементном геле, а следовательно, и меньше скорости движения жидкости.

Сравнивая закономерности, характеризующие уплотняемость бетонной смеси и цементного геля, можно прийти к заключению об их качественной идентичности. Нетрудно показать, что при уплотнении бетонной смеси

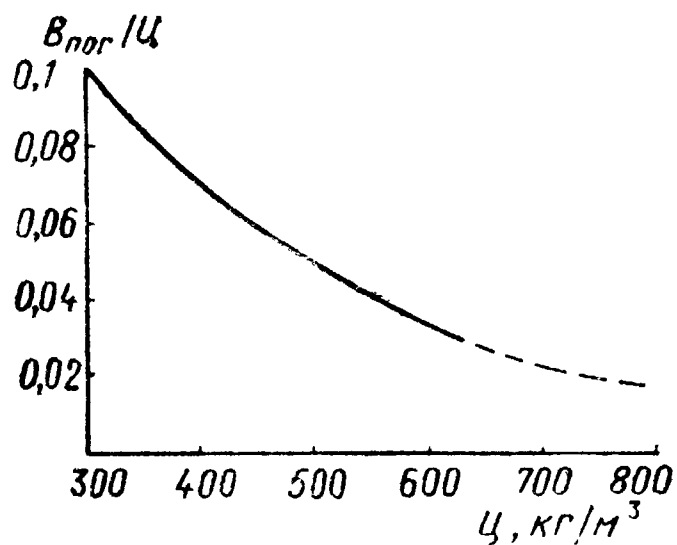
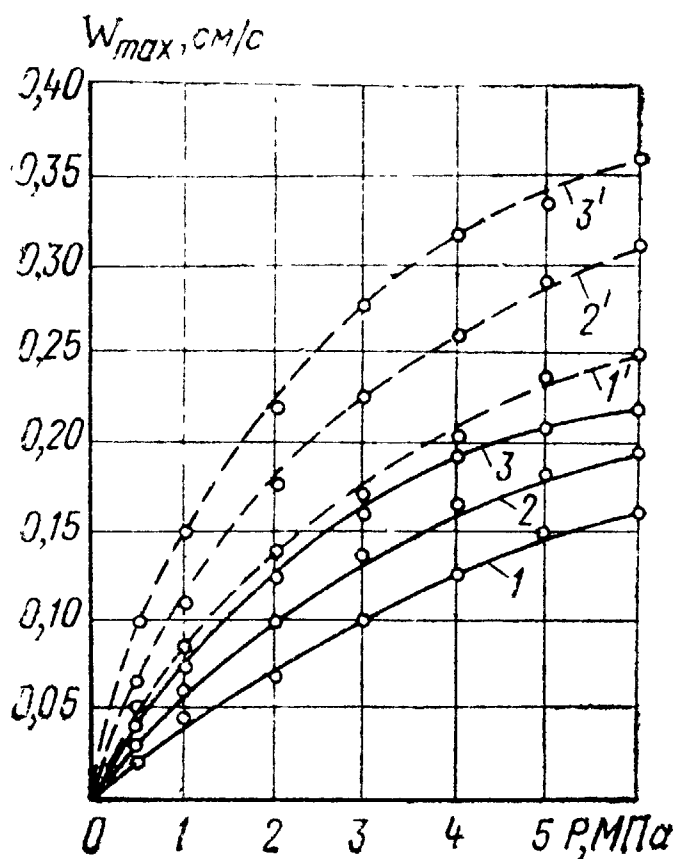


Рис. 7.7. Влияние расхода цемента на параметр $B_{\text{пог}}/C$

Рис. 7.6. Зависимость W_{max} и $(B/C)_{\text{ост}}$ от нормального давления P .

1, 2 и 3 — бетонная смесь при $(B/C)_{\text{г}}^{\text{нач}} = 0,876K_{\text{н.г}}$; $1K_{\text{н.г}}$ и $1,3K_{\text{н.г}}$ соответственно; 1', 2' и 3' — цементный гель при таких же значениях $(B/C)_{\text{г}}^{\text{нач}}$

жидкая фаза отжимается из цементного геля и с поверхности зерен заполнителя. В общем случае остаточное водоцементное отношение бетонной смеси можно представить в следующем виде:

$$(B/C)_{\text{ост}}^{\text{б}} = X_{\text{ост}} K_{\text{н.г}} + \frac{B_3}{C}. \quad (7.19)$$

Многочисленными расчетами определено, что до нормального давления $P=2$ МПа при подстановке в формулу (7.19) соответствующих значений $X_{\text{ост}}$ и B_3 вычисленные величины $(B/C)_{\text{ост}}^{\text{б}}$ удовлетворительно согласуются с экспериментальными. При $P \geq 2$ МПа совпадение их достигается в том случае, если в формулу (7.19) вместо B_3 внести $B_{\text{пог}}$, поскольку при больших давлениях вода $B_{\text{ад}}$, адсорбированная на зернах заполнителя, отжимается. В этом можно убедиться на следующих примерах, взятых из табл. 7.2.

При $P=2$ МПа среднее значение $(B/C)_{\text{ост}}^{\text{г}} = 0,235$; по табл. 6.10 и 6.11 для состава № 1 — $B_3 = 41$ кг, а $B_{\text{пог}} = 31,3$ кг. По формуле (7.19) будем иметь

$$(B/C)_{\text{ост}}^{\text{б}} = 0,235 + \frac{31,3}{313} = 0,335.$$

Аналогично можно вычислить $(B/C)_{\text{ост}}^6$ для остальных четырех составов:

$$\text{№ 2 } (B/C)_{\text{ост}}^6 = 0,235 + 28,7/368 = 0,325;$$

$$\text{№ 3 } (B/C)_{\text{ост}}^6 = 0,235 + 27,2/453 = 0,295;$$

$$\text{№ 4 } (B/C)_{\text{ост}}^6 = 0,235 + 24,4/522 = 0,282;$$

$$\text{№ 5 } (B/C)_{\text{ост}}^6 = 0,235 + 17,6/628 = 0,263.$$

Сравнивая рассчитанные значения $(B/C)_{\text{ост}}^6$ с экспериментальными, приведенными на рис. 7.5, б, замечаем их хорошую сходимость. В этой связи надо отметить, что во всех составах содержался избыточный объем цементного геля, достаточный для сжатия его без раздробления зерен заполнителя под давлением 2 МПа. Если не соблюдать это условие, то по формуле (7.19) нельзя получить совпадающие с экспериментами данные. С увеличением расхода цемента влияние слагаемого $B_{\text{пог}}/C$ на $(B/C)_{\text{ост}}^6$ уменьшается по криволинейной зависимости, показанной на рис. 7.7, и в среднем при отсутствии заполнителей в смеси $(B/C)_{\text{ост}}^6 = (B/C)_{\text{ост}}^7$. Из приведенного видно, что активной частью жидкой фазы, поглощенной зернами заполнителя, является адсорбированная на них вода — $B_{\text{ад}}$. Следовательно, связующим звеном между свойствами цементного геля и бетонной смеси является параметр $B_{\text{ад}}/C$, так как вода в структурных порах плотных каменных пород на уплотняемость бетонной смеси влияния не оказывает.

Отсюда можно заключить, что уплотняемость бетонной смеси зависит, кроме всего прочего и от истинного водоцементного отношения, под которым надо подразумевать отношение к массе цемента массы воды, содержащейся в цементном геле и адсорбированной на зернах заполнителя:

$$(B/C)_{\text{ист}}^6 = XK_{\text{н.г}} + B_{\text{ад}}/C. \quad (7.20)$$

Здесь следует иметь в виду, что $(B/C)_{\text{ист}}^6$ может выражать как начальное, так и остаточное значение.

Поскольку вода, адсорбированная на зернах заполнителя, соприкасается непосредственно с цементным гелем, то $(B/C)_{\text{ист}}^6$, по существу, определяет $(B/C)^7$ в бетонной смеси. На этом основании констатируем, что в бетонной смеси содержание жидкой фазы в цементном ге-

ле возрастает на величину $V_{ад}$. Это необходимо учитывать в технологических расчетах и при определении физико-механических свойств бетона в функции V/C .

Для оценки относительной уплотняемости цементного геля в бетонной смеси D_r можно воспользоваться зависимостью (3.84), в которой $\epsilon_{г0}$ и ϵ_r должны быть рассчитаны по $(V/C)_{ист}^6$, а именно:

$$\epsilon_{г0} = 1/\rho_{ж} (X_{нач} K_{н.г} + V_{ад}/C) \rho_{и}; \quad (7.21)$$

$$\epsilon_r = 1/\rho_{ж} (X_{ост} K_{н.г} + V_{ад}/C) \rho_{и}. \quad (7.22)$$

Учитывая, что под давлением $P > 2$ МПа адсорбированная вода на зернах заполнителя отжимается, слагаемые $V_{ад}/C = 0$ и значение ϵ_r определяются $(V/C)_{ост}^r$. В зависимости от $(V/C)_{нач}^r$ относительная уплотняемость бетонной смеси может выражаться значениями D_r в пределах от 0,46 до 0,75.

По величине D_r можно определить относительную объемную консистенцию цементного геля $\Delta\beta_k$, для чего вначале по расходу цемента и $X_{нач}$ необходимо вычислить по формуле (1.18) относительное начальное содержание цементного геля β в бетонной смеси:

$$\Delta\beta_k = \beta (D_r - 1). \quad (7.23)$$

Если $\gamma_r^{нач}$ — объемная масса цементного геля при $(V/C)_{нач}^r$, тогда изменение ее в результате уплотнения выражается зависимостью

$$\gamma_r = \gamma_r^{нач} (1 + \Delta\beta_k). \quad (7.24)$$

Определив значение показателя плотности упаковки смеси зерен заполнителя D_c в виброуплотненном состоянии для данного состава бетонной смеси, можно вычислить объемную массу $\gamma_{см}$:

$$\gamma_{см} = \gamma_z D_c. \quad (7.25)$$

В соответствии с приведенными зависимостями: объемная масса бетонной смеси определяется следующей суммой:

$$\gamma_b = \gamma_z D_c + \gamma_r \beta_y. \quad (7.26)$$

Относительный объем цементного геля в уплотненном состоянии β_y можно выразить зависимостью

$$\beta_y = \beta (1 - \Delta\beta_k). \quad (7.27)$$

Подставив в (7.26) значения γ_r из (7.24) и β_y , вычисленное по зависимости (7.27), получим окончательное выражение для объемной массы бетонной смеси:

$$\gamma_b = \gamma_z D_c + \gamma_r^{\text{нач}} (1 + \Delta\beta_k) \beta_y. \quad (7.28)$$

Из зависимости (7.28) следует, что объемная масса бетонной смеси определяется плотностью упаковки смеси зерен заполнителя и плотностью цементного геля в пустотах между ними. Другими словами, объемная масса γ_b является интегральной характеристикой формуемости и уплотняемости бетонной смеси.

Сравнив вычисленные по формуле (7.28) значения γ_b с экспериментально определенными величинами, можно судить о фактической плотности бетонной смеси (бетона) в зависимости от состава и метода воздействия на нее при изготовлении определенного изделия, поэтому интегральным критерием, характеризующим формуемость и уплотняемость бетонной смеси, может служить коэффициент относительной плотности $K_{\phi y}$, который выражается отношением экспериментально определенной объемной массы $\gamma_{b\phi}$ к вычисленной по формуле (7.28):

$$K_{\phi y} = \gamma_{b\phi} / \gamma_b \leq 1. \quad (7.29)$$

В качестве иллюстрации к изложенному рассмотрим следующий пример. Допустим, что после виброформования бетонной смеси показатель плотности упаковки зерен заполнителя $D_c = 0,716$ и $\gamma_z = 2,6$ т/м³. В процессе уплотнения бетонной смеси с $(B/C)_{\text{нач}}^b = 0,28 + 41/550 = 0,354$ под давлением $P = 2$ МПа, параметр $(B/C)_{\text{ост}}^r = 0,195$ (табл. 3.2). При $\gamma_r^{\text{нач}} = 1,97$ т/м³, $\varepsilon_{r.o} = 0,529$ и $\varepsilon_r = 0,339$ будем иметь

$$D_r = \frac{0,529 - 0,339}{0,529 - 0,133} = 0,48.$$

Определим относительную объемную контракцию цементного геля. При расходе цемента 550 кг/м³ $K_{н.r} = 0,28$; $\rho_n = 2,59$ т/м³; $(B/C)_{\text{нач}}^r = 0,28 + \frac{9,7}{550} = 0,3$; $X_{\text{нач}} = \frac{0,3}{0,28} = 1,08$ относительный объем цементного геля до прессования, вычисленный по формуле (1.18), будет равен

$$\beta = 550 \left[\frac{1}{2,59} + 0,28 (1,08 - 0,292) \right] = 0,344.$$

Следовательно,

$$\Delta\beta_k = 0,344 (0,48 - 1) = -0,178.$$

После уплотнения под давлением $P=2$ МПа относительный объем цементного геля уменьшается до величины

$$\beta_y = 0,344 (1 - 0,178) = 0,284.$$

Это удовлетворяет условию, при котором не будет дробления зерен заполнителя, т. е. $\beta=1-0,716=0,284$.

В связи с уплотнением цементного геля объемная масса его возрастает до следующего значения:

$$\gamma_r = 1,97 (1 + 0,178) = 2,32 \text{ т/м}^3.$$

Аналогичный результат может быть получен по формуле (3.14), а именно

$$\gamma_r = \frac{2,59 (1 + 0,195)}{1 + 0,339} = 2,32 \text{ т/м}^3.$$

Согласно вычисленным данным, объемная масса виброформованной и уплотненной под давлением $P=2$ МПа бетонной смеси составит

$$\gamma_b = 0,716 \cdot 2,6 + 2,32 \cdot 0,284 = 2,52 \text{ т/м}^3.$$

Для того чтобы удостовериться в правильности вычисленного значения γ_b , необходимо сопоставить ее с данными, полученными экспериментальным путем. Сделанная проверка показала высокую точность вычислений по формуле (7.28), а это свидетельствует об объективности информации, полученной по остальным зависимостям.

Глава 8

ФОРМОВАНИЕ И УПЛОТНЕНИЕ БЕТОННОЙ СМЕСИ ВИБРИРОВАНИЕМ

8.1. ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ВИБРОУПЛОТНЕНИЯ БЕТОННОЙ СМЕСИ

В отличие от цементных частиц, щебень (гравий) и песок не образуют связных систем при взаимодействии с водой, а поэтому они непосредственно не влияют на проявление тиксотропных свойств цементного геля при механических воздействиях на бетонную смесь.

В процессе вибрации в бетонной смеси возможны одновременно или разновременно два процесса: тиксотроп-

ное разжижение цементного геля и изменение пространственной упаковки зерен заполнителя. Первый процесс облегчает проявление второго, так как зерна щебня (гравия) и песка, находящиеся в упругопластично-вязкой среде, не могут изменять свое пространственное взаиморасположение, пока эта среда не приобретет свойства вязкой жидкости, т. е. не произойдет переход геля в золь.

При вибрировании бетонной смеси процессы, происходящие в цементном геле и среде зерен заполнителя, следует рассматривать отдельно, поскольку динамические параметры источника колебаний различно влияют на обе системы. Такая точка зрения не является общепризнанной: одни считают бетонную смесь сплошной непрерывной средой, другие — материалом, состоящим из отдельных (дискретных) частиц.

Исследователи, рассматривающие бетонную смесь в виде сплошной непрерывной среды, полагают, что уплотнение происходит под влиянием ее собственной массы. Предположение о дискретной модели бетонной смеси позволяет установить функциональную связь оптимальных режимов вибрирования с крупностью зерен заполнителя. При этом частоту вынужденных колебаний подбирают с учетом введения в резонансный режим зерен заполнителя различной крупности.

В том случае, когда в качестве модели бетонной смеси принимают непрерывную и дискретную среду, приходят к выводу, что резонансные колебания зерен твердой фазы не влияют на процесс уплотнения смеси, считая, что оно является результатом самоуплотнения всей системы под действием ее массы в период кратковременного разжижения цементного геля.

На основании отмеченных теоретических представлений определились различные точки зрения на режимы вибрирования бетонных смесей. Например, согласно положениям работы [77], параметры вибрации предлагается назначать так, чтобы добиться компактной упаковки мелких частиц. Высказывается [56] и иное мнение, которое сводится к тому, что в основном необходимо создать условия для перемещения крупных зерен заполнителя, так как для более мелких этот режим вибрирования будет служить вторичным источником колебаний, способствующим более плотной их упаковке в бетонной смеси. Согласно результатам исследований [94], сделан вывод, что уплотнение бетонной смеси должно начинать-

ся с крупного заполнителя, а затем путем изменения частоты и амплитуды следует укладывать мелкие фракции, которые при соответствующих перемещениях, расположатся в промежутках между более крупными зернами. Предполагается, что указанным образом будет достигнуто максимальное уплотнение бетонной смеси.

Известны предложения, относящиеся к одновременному наложению различных частот (поличастотное вибрирование), при котором все зерна твердой фазы (включая частицы цемента) могут одновременно компактно расположиться в бетонной смеси.

Теоретические представления о режимах виброуплотнения бетонной смеси мало чем различаются; они являются следствием качественно одинаковых исходных предположений, которые, однако, недостаточно полно соответствуют явлениям, происходящим при вибрационном воздействии на бетонную смесь. Следует отметить, что большая часть исследователей рассматривает вибрирование в основном как метод механического уплотнения бетонной смеси без надлежащего учета способности цементных частиц образовывать при взаимодействии с водой коагуляционную структуру [56, 77, 94, 160]. Между тем, согласно современным воззрениям, вибрирование расценивается не только как метод механического уплотнения (вернее формования) бетонной смеси, но и как средство воздействия на физико-химические процессы, способствующие активизации коагуляционного уплотнения цементного геля, гомогенизации бетонной смеси в целом. Поэтому вопросы теории вибрирования не могут быть сведены только к кинетике упаковки различных фракций зерен заполнителя, так как определяющим в процессе уплотнения бетонной смеси является механизм формирования плотной коагуляционной структуры цементного геля. Если придерживаться этой точки зрения, можно подразделить процесс уплотнения бетонной смеси на две стадии: создание относительно плотной упаковки смеси зерен заполнителя, обуславливающее стадию формирования, и уплотнение цементного геля в бетонной смеси, связанное со сжимаемостью (деформируемостью) практически однородной среды под действием собственной массы и гармонически изменяющейся нагрузки.

В бетонной смеси зерна заполнителя занимают большую часть ее объема и долевое содержание цементного геля составляет от 20 до 30%. Тем не менее упругоплас-

тично-вязкая составляющая кардинально влияет на изменение реологических свойств бетонной смеси при механических воздействиях.

Щебень (гравий) и песок относятся к сыпучим материалам, и для компактной упаковки их зерен вполне достаточно интенсивное встряхивание при амплитуде, способной вызвать перемещение зерен. И чем больше масса зерен, тем значительнее должна быть амплитуда колебаний, сообщаемая вибратором. При любой композиции фракционного состава смеси щебня (гравия) и песка надлежащая плотная упаковка зерен может быть достигнута при частотах вибрирования до 40 Гц и соответствующих им амплитудах.

В вязкопластичной бетонной смеси зерна заполнителя находятся во взвешенном состоянии и перемещению их препятствует структурная связность цементного геля. Для того чтобы зерна заполнителя получили возможность более компактно разморасположиться в пространстве, необходимо нарушить или вовсе разрушить структурные связи в цементном геле.

При относительно высоких значениях X структурные связи разрушаются при сравнительно низких частотах вибрации, и возникающие амплитудные деформации в смеси способствуют перегруппировке и компактной упаковке зерен заполнителя. В этом случае условия, необходимые для тиксотропного превращения цементного геля, совпадают с условиями, при которых достигается компактная упаковка зерен заполнителя.

Иначе обстоит вопрос с уплотнением жестких бетонных смесей, в которых цементный гель характеризуется упругопластическими свойствами, т. е. значениями $X \leq 1$. В этом случае для разжижения цементного геля требуются высокие частоты, а для компактной упаковки зерен заполнителя в бетонной смеси необходима большая амплитуда колебаний вибратора. Однако совместить одно с другим нельзя, поэтому для таких смесей эффективна двухчастотная вибрация: одна придает смеси заданную форму и способствует компактной упаковке зерен заполнителя, другая служит для разжижения цементного геля и его уплотнения. Двухчастотную вибрацию осуществить практически трудно; аналогичный эффект может быть получен при последовательном воздействии различных амплитуд и частот вибрирования. Если предположить обратный порядок, то в таком слу-

чае после прекращения высокочастотного вибрационного воздействия почти мгновенно произойдет контракционное уплотнение цементного геля под влиянием возросших сил связи между частицами цемента. В структурно-упрочненной среде при низкой частоте вибрационного воздействия (вторая стадия уплотнения) зерна заполнителя не смогут расположиться более компактно, так как цементный гель не разжижается, поэтому и целесообразно обратное чередование вибрационных колебаний: вначале низкочастотное встряхивание — для заполнения смесью формы, а впоследствии — высокочастотное уплотнение цементного геля.

Тиксотропия цементного геля может быть вызвана высокочастотными вибрационными колебаниями любой направленности. Однако для плотной упаковки зерен мелкого и крупного заполнителей в бетонной смеси и предотвращения ее разрыхления возникающие при вибрации инерционные силы должны совпадать с направлением силы тяжести.

Изменение пространственного взаиморасположения зерен заполнителя нельзя считать результатом резонансного совпадения собственных частот их колебаний с частотами вибратора. В бетонной смеси зерна щебня (гравия) и песка связаны между собой цементным гелем и можно было предполагать, что собственные колебания зерен заполнителя возбуждаются колебаниями сольватированных частиц цемента. Различные по крупности зерна заполнителя при сплошности среды должны будут приходить в колебательное состояние пропорционально их массам в унисон с частотами собственных колебаний сольватированных частиц цемента. Поскольку амплитуды колебаний сольватированных частиц цемента очень малы, то они не могут ощутимо перемещать зерна заполнителя, так как кроме всего прочего передающиеся колебания отражаются массой зерен. Следовательно, для компактной упаковки зерен заполнителя в бетонной смеси определяющим параметром является не частота, а амплитуда колебаний, которая должна подбираться в зависимости от крупности и массы зерен щебня (гравия) и песка.

Эффективность режимов виброуплотнения бетонной смеси нельзя оценивать комплексными динамическими характеристиками: скоростью — $\omega_B a_B$, ускорением $\omega_B^2 a_B$ и интенсивностью $\omega_B^3 a_B^2$ колебаний, так

как в каждом конкретном случае частота и амплитуда оказывают определяющее влияние на формирование и уплотнение бетонной смеси.

Положив в основу исследований физической природы вибрационного воздействия на бетонную смесь две реологические модели: Бингама и Кулона для пластической и жесткой бетонных смесей соответственно, а также приняв во внимание, что напряжения $\sigma(t)$, возникающие в среде, пропорциональны скоростям распространения волны C и деформации $\frac{d\varepsilon}{dt}$, т.е. $\sigma(t) = \frac{1}{2} \nu_0 C \frac{d\varepsilon}{dt}$, приходят к следующим основным выводам [48].

Изменение частоты и амплитуды колебаний по-разному влияет на сопротивление сдвига (уплотняемость) и зависит от реологических свойств смеси: чем она жестче, тем выше должна быть частота колебаний и менее эффективно увеличение амплитуды колебаний. При этом эффективность вибрации повышается с ростом коэффициента затухания. Критерий интенсивности вибрации не является универсальным; в каждом конкретном случае он зависит от реологических свойств бетонной смеси (цементного геля).

В работе [48] было принято, что тиксотропия цементного геля обуславливается броуновским движением частиц. При этом влияние зерен заполнителя на процесс уплотнения бетонной смеси не учитывалось. Однако несмотря на это, приведенное выше во многом корреспондируется с результатами исследований, описанных в п. 2.3, в основу которых положена резонансная интерпретация тиксотропии цементного геля.

Таким образом, при вибрировании бетонной смеси колебательная энергия расходуется на:

1) пространственную перегруппировку (более компактную упаковку) зерен заполнителя и придание бетонной смеси заданной формы;

2) нарушение или полное разрушение структурных связей цементного геля и понижение вязкости;

3) коагуляционное уплотнение цементного геля, сопровождающееся сжатием (контракцией) объема бетонной смеси под влиянием собственной массы и внутренних сил взаимодействия сольватированных цементных частиц.

8.2. ОБЪЕМНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ БЕТОННОЙ СМЕСИ ПРИ ВИБРАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Изменения объема бетонной смеси под действием вибрации зависят от плотности упаковки зерен заполнителя и частиц цемента. Перегруппировка твердой фазы происходит как в процессе формования изделий под влиянием амплитудных деформаций, т. е. колебательных движений зерен заполнителя, при которых они стремятся занять более устойчивое (компактное) расположение, так и в результате объемных деформаций цементного геля, способствующих сближению частиц цемента и вместе с этим — зерен заполнителя.

В цементном геле энергия колебательных движений поглощается при преодолении сопротивления сдвига τ_0 , сил тангенциальной вязкости и установлении нового энергетического состояния в структуре материала. Определенной плотности структуры цементного геля соответствует свое наиболее выгодное в энергетическом отношении взаимное расположение цементных частиц, а

поэтому изменение его объема должно сопровождаться перегруппировкой частиц и определяться равновесным распределением энергии между колебательными, вращательными и поступательными движениями частиц твердой фазы. Кроме этого, деформация, при которой возникает течение материала, связана с непрерывной затратой энергии, превращающейся в тепло. Объемные деформации нарушают термодинамическое равновесие как в твердых телах, так и в жидкостях и вследствие этого всегда сопровождаются процессом восстановления равновесия. Модуль объемной упругости бетонной смеси (цементного геля) должен, в отличие от обычных жидкостей, зависеть от скорости деформации. Мож-

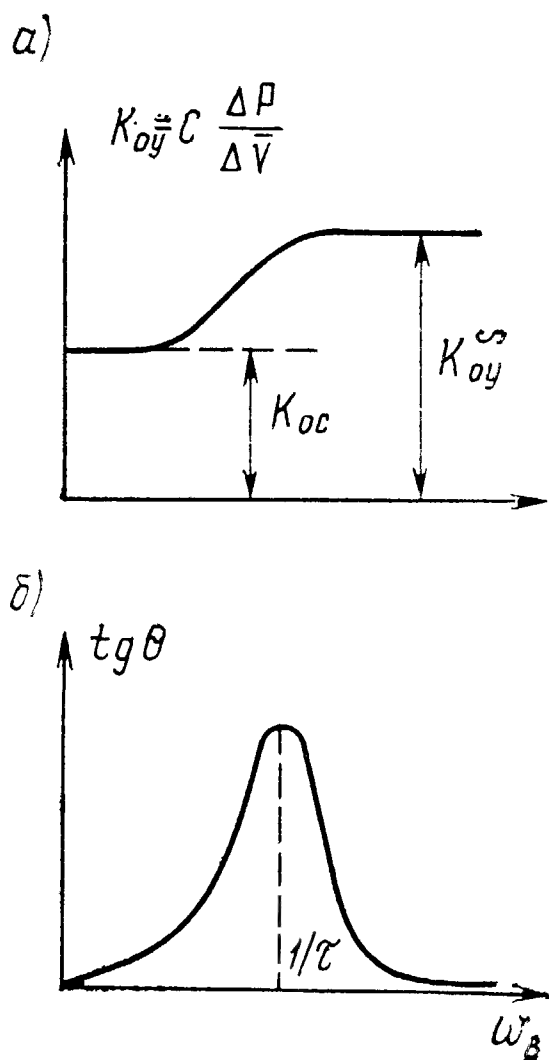


Рис. 8.1. Зависимость модуля объемной упругости (а) и тангенса угла сдвига фаз (б) от частоты колебаний

но предположить, что модуль объемной упругости цементного геля изменяется от максимального «динамического» значения, соответствующего очень быстрым деформациям, при которых процесс становления равновесия не успевает следовать за изменением объема, до минимального «статического» значения, которое наблюдается при очень медленных деформациях, когда процесс становления равновесия полностью следует за изменением объема.

Известно, что при гармоническом режиме деформации объемная упругость некоторых жидкостей (это больше относится к структурированным гелям) характеризуется двумя величинами: отношением амплитуды давления к амплитуде деформации и углом сдвига фаз θ_ϕ деформации и давления (напряжения). С увеличением частоты колебаний амплитуда деформации монотонно возрастает, а тангенс угла сдвига фаз $\operatorname{tg} \theta_\phi$ при частоте $\omega_B = 1/t_p$ (где t_p — время релаксации) проходит через максимум (рис. 8.1). При очень малых и больших частотах колебаний $\operatorname{tg} \theta_\phi$ стремится к нулю, а модуль объемной упругости $K_{o.y}$ стремится соответственно к своему статическому значению K_{oc} и динамическому $K_{o.y}^\infty$. Следовательно, в области низких частот до $\omega_B = 1/t_p$ происходят обратимые деформации (нет потерь тепла) и течение отсутствует, т. е. цементный гель будет вести себя подобно упругому телу.

По мере увеличения частоты ($\omega_B > 1/t_p$) приложенного напряжения процессы нарушения и восстановления равновесия не будут успевать следовать за изменениями напряжения, и цементный гель начнет течь. Очевидно, что процессы течения в бетонной смеси могут проявляться при определенных режимах вибрирования, зависящих в каждом конкретном случае от структурной плотности цементного геля, т. е. от значений X .

Изменения объема при течении и внутренней перегруппировке частиц связаны с физико-химическими процессами и обуславливаются образованием более плотных коагуляционных структур цементного геля. На этом основании общая потеря энергии при вибрации цементного геля может быть выражена суммой

$$\eta_\Sigma = \eta_{\text{теч}} + \eta_{\text{пер}},$$

где $\eta_{\text{теч}}$ — поглощение энергии при разрушении структуры цементного геля в процессе течения; $\eta_{\text{пер}}$ — поглощение энергии в процессе перегруппировки частиц.

При формировании бетонной смеси $\eta_{\text{пер}}$ составляет весьма незначительную часть от общей потери энергии и поэтому $\eta_{\text{э}} = \eta_{\text{теч}}$, т. е. энергия расходуется в основном на преодоление структурной связности цементного геля.

При высокочастотном вибрационном воздействии $\eta_{\text{пер}}$ составляет большую часть общей потери энергии, так как после разжижения цементного геля энергия полностью расходуется на перегруппировку частиц цемента. Потери энергии при разрушении структуры цементного геля и перегруппировке частиц цемента зависят от расстояния между ними.

В процессе формирования коэффициент затухания в бетонной смеси уменьшается и после определенной продолжительности воздействия он стабилизируется, достигая минимального значения. Этот момент соответствует окончанию формирования, так как при бóльшей продолжительности вибрирования изменения объема заполнителя не происходит. Изменения амплитуды колебаний в бетонной смеси обуславливаются поглощением энергии вибрации. Согласно [56], амплитуда колебаний a_x звуковой волны в жидкостях на расстоянии R_p от источника возбуждения изменяется по следующему экспоненциальному закону:

$$a_x = a_B e^{-R_p \frac{\omega_B}{C_B} \sin \frac{\theta}{2}}.$$

Учитывая, что при малых углах сдвига фаз $\sin \theta_{\phi}/2 \approx \approx 1/2 \operatorname{tg} \theta_{\phi}$, будем иметь

$$a_x = a_B e^{-R_p \frac{\omega_B}{2C_B} \operatorname{tg} \theta_{\phi}}. \quad (8.1)$$

Скорость распространения звуковой волны C_B в бетонной смеси пропорциональна скорости вибрирования, т. е. $C_B = 0,1 \alpha_{з.к} a_B \omega_B$, где $\alpha_{з.к} \gg 1$, на этом основании можно написать:

$$\beta_{з.к} = \frac{5 \operatorname{tg} \theta_{\phi}}{\alpha_{з.к} a_{\phi}}, \quad (8.2)$$

Коэффициент затухания колебаний $\beta_{з.к}$, характеризующий диссипативные свойства среды, зависит от амплитуды колебаний вибратора ω и угла сдвига фаз θ_{ϕ} между деформацией и напряжением, возникающими в це-

ментном геле в процессе разрушения в нем структурных связей. Чем меньше жидкой фазы в цементном геле, больше величина τ_0 , тем больше сдвиг фаз, поэтому с уменьшением пластической подвижности — О.К.б бетонной смеси, коэффициент затухания гармонических колебаний возрастает. Это подтверждается экспериментальными данными, приведенными в работе [96]. Например, при О.К.б = 4 см $\beta_{з.к} = 0,096 \text{ см}^{-1}$; а при О.К.б = 14 см $\beta_{з.к} = 0,0465 \text{ см}^{-1}$; в среднем для О.К.б от 2 до 4 см $\beta_{з.к} = 0,079 \text{ см}^{-1}$. По этим значениям $\beta_{з.к}$ и $a_B = 0,1 \text{ см}$ можно вычислить $\text{tg } \theta_\phi$ при различной пластической подвижности бетонной смеси. Так, при О.К.б от 2 до 4 см $\text{tg } \theta_\phi = 0,00158$ и О.К.б = 14 см $\text{tg } \theta_\phi = 0,00093$, в связи с чем угол сдвига фаз θ_ϕ не превышает 5. При подстановке вычисленных значений $\beta_{з.к}$ в формулу (8.2) можно убедиться в том, что с увеличением $\beta_{з.к}$ амплитуда колебаний a_x в бетонной смеси на расстоянии R_p от вибратора убывает. С другой стороны, по мере увеличения амплитуды колебаний вибратора коэффициент затухания уменьшается, т. е. при больших амплитудах колебания затухают медленнее. Такая закономерность установлена экспериментальным путем в работе [56], в которой показано, что для определенного состава бетонной смеси при $\omega_B = 50 \text{ Гц}$, $\beta_{з.к} = 0,0655$; $\omega_B = 70,5 \text{ Гц}$ $\beta_{з.к} = 0,0557$ и $\omega_B = 100 \text{ Гц}$ $\beta_{з.к} = 0,0404$, т. е. с увеличением частоты ω_B (уменьшением амплитуды a_B) колебания среды затухают скорее.

Уплотнение коагуляционной структуры цементного геля в бетонной смеси возможно только тогда, когда к нему приложено нормальное давление, способствующее сближению сольватированных частиц цемента и увеличению интенсивности сил притяжения между ними. Под влиянием этого явления возникает компрессия (контракция) объема цементного геля. Она сопровождается отжатием из него некоторого количества жидкой фазы и при определенных условиях ее перераспределением, т. е. переходом некоторого количества «свободной» жидкости в адсорбционно-связанное состояние. Здесь важно заметить, что нормальное давление, воспринимаемое в бетонной смеси цементным гелем, служит средством для сближения частиц, а уплотнение его структуры является результатом проявления активности внутренних сил притяжения между ними.

В поле действия вибрационных (акустических) колебаний возникает волновое давление, под действием которого в вязкопластических средах (гидрогелях и гидрозолях) частицы более плотные, чем среда, сближаются и коагулируют вследствие активизации сил взаимного притяжения. Для оценки величины волновых давлений в бетонной смеси при уплотнении глубинными вибраторами можно воспользоваться зависимостью*:

$$P_{xB} = K_y P_B \sqrt{\frac{R_2}{R_1}} e^{-\frac{\beta_{3.к}}{2} (R_2 - R_1)}, \quad (8.3)$$

где P_B — волновое давление возле корпуса вибратора на расстоянии R_1 от его оси.

Коэффициент усиления волновых давлений K_y , учитывающий влияние отраженных волн на величину P_{xB} , определяется экспериментальным путем. Нетрудно установить, что выражение (8.3) по своей структуре аналогично формуле, описывающей характер затухания амплитуды колебаний вибратора в бетонной смеси при распространении в ней кольцевых волн [56], а именно:

$$a_x = a_B \sqrt{\frac{R_2}{R_1}} e^{-\beta_{3.к} (R_2 - R_1)}.$$

Это обстоятельство свидетельствует об идентичности закона распределения волновых давлений и амплитуд колебаний в бетонной смеси. В связи с этим представляется также возможным выразить изменение величин волновых давлений по аналогии с зависимостью (8.1) так:

$$P_{xB} = K_y P_B e^{\frac{\omega_B}{2a_B} (R_2 - R_1) \operatorname{tg} \theta_\phi}. \quad (8.4)$$

Волновые давления зависят от ширины формы, в которой уплотняют бетонную смесь, частоты колебаний ω_B и радиуса распространения вибрации. При этом установлена удовлетворительная сходимость экспериментальных кривых изменения волновых давлений с теоретическими, построенными на основании выражения (8.3). Некоторое различие между этими кривыми (рис. 8.2) обуславливается тем, что в (8.3) учитывается отражение волн только от продольных плоскостей бортов формы,

* Формула предложена Л. Ф. Калмыковым.

между тем как интерференция волн происходит также от торцевых опалубочных бортов и помещенных в бетонную смесь месдоз. В итоге отраженные волны накладываются на падающие, образуя зоны пучности или, наоборот, узлы, в которых волновые давления уменьшаются. Эти явления сопровождается наложением отраженных волн на основные и возникновением вследствие этого стоячих волн, которые в процессе затухания колебательного процесса, отражаясь от продольных бортов формы, сильно искажаются. Описанный волновой механизм значительно усложняет общую картину распространения волновых давлений в бетонной смеси.

Дисперсионный анализ позволил установить, что коэффициент усиления волновых давлений зависит от тех же параметров, что и $P_{xв}$, однако на него не влияет состав бетонной смеси. При изменении ширины формы от 500 до 150 мм и $\omega_B = 180$ Гц $K_{y(100)}$ возрастает от 1,09 до 1,46; при $\omega_B = 350$ Гц $K_{y(500)}$ меняется в пределах 1,42—1,95. Если установлена активная зона распространения вибрационных колебаний в бетонной смеси, тогда в каждом конкретном случае можно принимать $P_{xв}$ за постоянную величину, равную минимальному его значению в наиболее удаленной от вибратора зоне. В этом случае волновое давление в бетонной смеси будет определяться одним параметром — частотой колебаний вибратора, с увеличением которой волновое давление и эффективность его уплотняющего действия значительно возрастают.

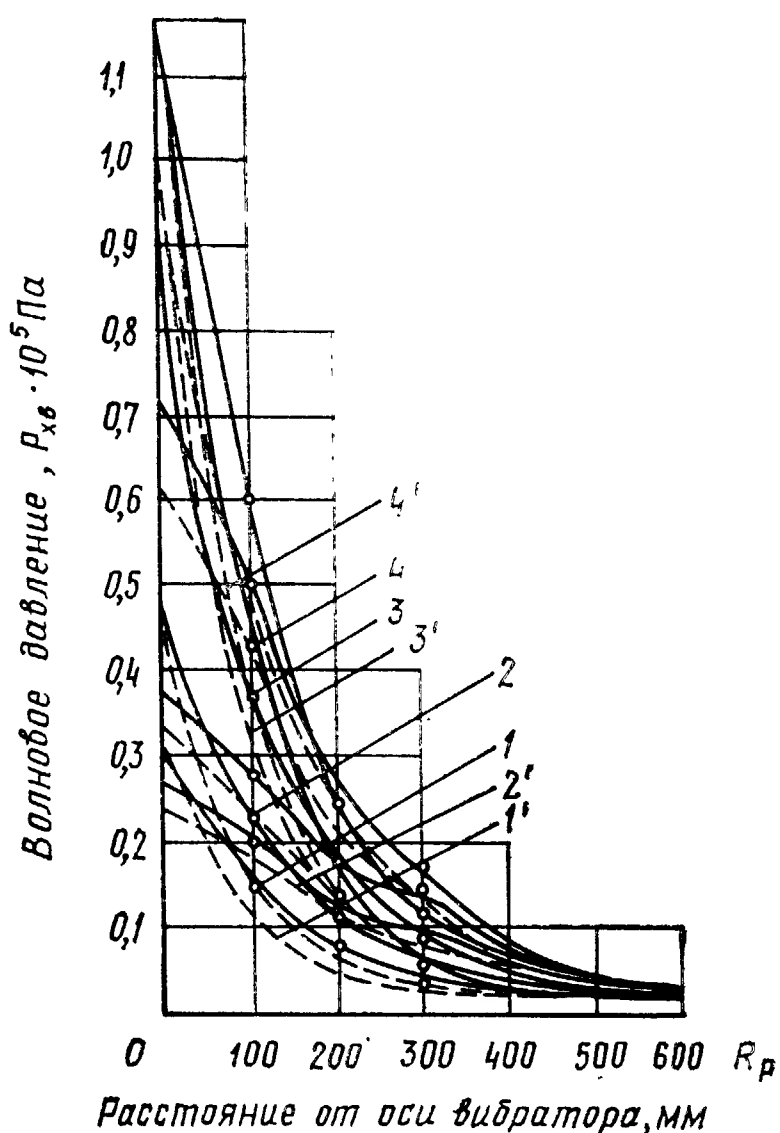


Рис. 8.2. Изменения волнового давления в бетонной смеси

1, 2, 3 и 4 — экспериментальные данные при $\omega_B = 180; 210; 290$ и 300 Гц;
1', 2', 3' и 4' — теоретические данные при таких же значениях ω_B .

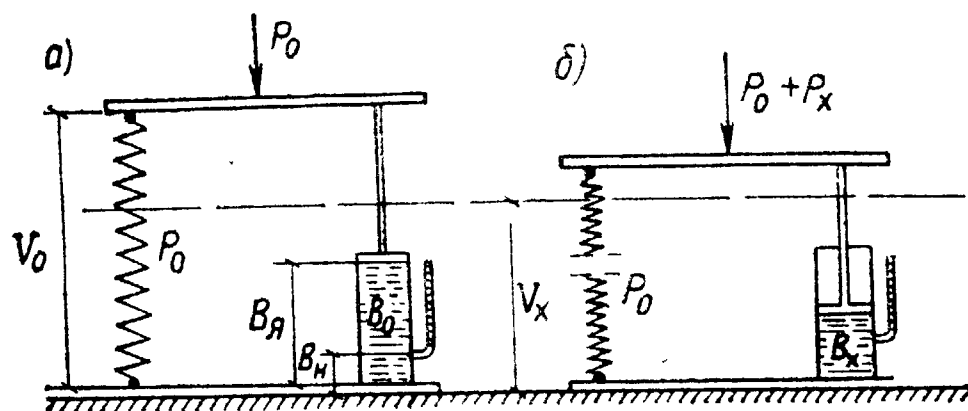
Под влиянием волнового давления в разжиженном цементном геле частицы твердой фазы сближаются, а активность сил их притяжения увеличивается. При частотах вибратора, не превосходящих 50 Гц, отжатия жидкой фазы из цементного геля нормальной густоты практически не происходит; в остальных же случаях, когда $(B/C)_г > K_{н.г}$, уплотнение цементного геля сопровождается отслоением жидкой фазы, количество которой с увеличением начального значения $(B/C)_г$ растет. Физическое состояние цементного геля с разрушенными структурными связями характеризуется условием $\tau_0 = 0$, при котором нарушается равновесие между внутренними и внешними силами, так как система испытывает избыточное давление $P_{хв}$.

Механическая модель объемных деформаций цементного геля при виброуплотнении может быть изображена в виде пружины, имитирующей структурное сопротивление сжатию цементного геля и поршня, оказывающего нормальное давление на жидкую фазу, помещенную в цилиндр с прикрепленной к нему отводящей трубкой. При преодолении сопротивления структуры (разрыве пружины), т. е. разжижении цементного геля, поршень окажет давление на жидкую фазу и она начнет отжиматься через отводящую трубку. В результате этого объем цементного геля уменьшается, т. е. происходит его уплотнение (рис. 8.3, б).

Чем меньше первоначальная жесткость пружины, тем при меньших частотах вынужденных колебаний произойдет резонанс, слабее окажется структурное сопротивление волновому давлению и тем больше жидкой фазы будет вытеснено из цементного геля. При разжижении большая часть адсорбционно-связанной жидкости будет находиться кратковременно в «свободном» состоянии, поэтому при сравнительно небольшом волновом давлении может достигаться высокая плотность упаковки частиц цемента. В процессе вибрационного воздействия с частотой порядка 100—200 Гц волновое давление ($P_{хв} \approx 0,028$ МПа) будет восприниматься «свободной» жидкостью и по мере ее отжатия цементные частицы, как бы взвешенные в ней, сближаются на расстояние, обусловленное равновесием сил притяжения и отталкивания. В связи с этим произойдет дополнительная контракция объема цементного геля, снизится пористость и увели-

Рис. 8.3. Механическая модель объемных деформаций цементного геля

а — до вибрационного воздействия; б — в процессе виброуплотнения



чится плотность его структуры. При прессовании большая часть энергии от статически приложенного нормального давления расходуется на преодоление структурного сопротивления цементного геля сжатию, т. е. редуформацию структуры ориентированных молекул жидкости вокруг частиц цемента, и меньшая доля энергии расходуется на отжатие ее из цементного геля.

В разжиженном цементном геле волновое давление затрачивается только на сближение частиц цемента, взвешенных в жидкой фазе, поскольку редуформация структуры молекул жидкости произошла уже под действием резонансной частоты вибрации. Отсюда следует, что при высокочастотном вибрированном воздействии может быть достигнута такая же плотность структуры цементного геля, как и при прессовании под давлением.

Учитывая указанное отличие виброуплотнения от прессования, относительные деформации и значения $(B/C)_{ост}$ цементного геля при вибрационном воздействии можно определить по уравнениям (4.30) и (4.31) при $\tau_0 = 0$ и $\gamma_r h = P_{xB}$:

$$\delta_x = \frac{\epsilon_{r0} - C}{1 + \epsilon_{r0}} \left\{ 1 - \frac{1,216}{P_{xB}} \left[(P_0 + P_{xB}) \left(\frac{P_0}{P_0 - P_{xB}} \right)^{0,18} - P_0 \right] \right\}; \quad (8.5)$$

$$\epsilon_r = C + (\epsilon_{r0} - C) \left\{ \frac{1,216}{P_{xB}} \left[(P_0 + P_{xB}) \left(\frac{P_0}{P_0 + P_{xB}} \right)^{0,18} - P_0 \right] \right\}. \quad (8.6)$$

В зависимости (8.5) и (8.6) подставляют: при $P_{xB} < 0,065$ МПа и $(B/C)_{нач} > K_{н.г}$, $C = \epsilon_{гн}$; при $P_x > 0,065$ МПа и $(B/C)_{нач} > K_{н.г}$, $C = 0,245$ и при $B/C \leq K_{н.г}$, $C = 0,133$.

По формулам (7.23) — (7.28) можно вычислить объемные массы виброуплотненного бетона при различных значениях $(B/C)_{нач}$. В качестве примера возьмем $(B/C)_{нач} = 0,5$, примем $D_c = 0,75$ и $\gamma_z = 2,6$ т/м³:

$$D_r = \frac{1 - 0,89}{1 - 0,524} = 0,231.$$

При начальном расходе цемента 307 кг/м^3 , $X=1,65$ и $\rho_{\text{и}}=2,45 \text{ т/м}^3$ относительный объем цементного геля $\beta=0,25$. Тогда, согласно зависимости (7.23), получаем

$$\Delta\beta_{\text{к}} = 0,25 (0,231 - 1) = -0,192.$$

Относительный объем виброуплотненного цементного геля будет равен

$$\beta_{\text{у}} = 0,25 (1 - 0,192) = 0,202.$$

Следовательно, в результате отжатия жидкой фазы объем цементного геля уменьшится на 18%. Для полной реализации эффекта от виброуплотнения бетонной смеси необходимо соответственное увеличение расхода цемента до 342 кг/м^3 . В этом случае объемная масса свежееотформованного бетона составит:

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{т}} &= \frac{2,45 (1 + 0,45)}{1 + 0,89} = 1,87 \text{ т/м}^3 \text{ и } \gamma_{\text{б}} = 0,75 \cdot 2,6 + 1,87 \cdot 0,25 = \\ &= 2,422 \text{ т/м}^3. \end{aligned}$$

Из приведенных данных видно, что когда уплотнение бетонной смеси сопровождается дополнительной контракцией объема цементного геля вследствие отжатия, перераспределения жидкой фазы или одновременного их протекания, надлежащей плотности бетона можно достичь, если межзерновое пространство заполнено уплотненным цементным гелем. Это условие диктуется еще и тем, что при данной активности цемента и свойствах заполнителя прочность бетона предопределяется $(B/C)_{\text{ост}}$ бетонной смеси и объемом цементного геля, соответствующим объему пустот смеси заполнителя.

Поскольку при отжатии жидкой фазы под влиянием волнового давления прочность бетона возрастает меньше, чем расход цемента, вязкопластические бетонные смеси уплотнять вибрированием нецелесообразно. В результате отжатия некоторого объема жидкой фазы из цементного геля еще не достигается наиболее выгодное в энергетическом отношении взаимное расположение частиц цемента. С увеличением скорости деформации до величины, обуславливающей дезагрегацию флоккул, в цементном геле возникают дополнительные физико-химические процессы, связанные с перегруппировкой частиц и перераспределением жидкой фазы. В связи с этим возрастает дисперсность твердой фазы, перераспределяется жидкость в цементном геле, изменяется его

объем и увеличивается водоудерживающая способность цемента.

Определим изменение объема цементного геля на следующем примере: при $D_c=0,75$; $\gamma_z=2,6$ т/м³; $(B/C)_{нач}^r = 0,28$ (при $K_{н.г}=0,28$); $\rho_{и}=2,59$ т/м³; $\epsilon_{г0}=0,514$ начальный расход цемента составит 430 кг/м³. После виброобработки с частотой $\omega = 100$ Гц вследствие перераспределения жидкой фазы $\epsilon_r = 1/1,66 \cdot 2,59 \cdot 0,28 = 0,437$:

$$D_r = \frac{1 - 0,437}{1 - 0,133} = 0,65;$$

$$\Delta\beta_k = 0,25 (0,65 - 1) = -0,0876;$$

$$\beta_y = 0,25 (1 - 0,0876) = 0,228.$$

В результате перераспределения жидкой фазы объем цементного геля уменьшается на 9%, в связи с чем расход цемента по формуле (1.18) при $\beta=0,272$ составит

$$C = \frac{0,272 \cdot 1000}{1/2,59 + 0,28 (1 - 0,292)} = 466 \text{ кг/м}^3.$$

Примерно аналогичный результат может быть получен по формуле (1.23) при $\beta=0,25$:

$$C = \frac{0,25 \cdot 1000}{1/2,59 + 0,28 (1 - 0,396)} = 452 \text{ кг/м}^3.$$

В соответствии с приведенными расчетами объемная масса бетонной смеси при виброуплотнении с частотами 50 и 100 Гц выразится следующими значениями:

1. При уплотнении с частотой 50 Гц:

$$\gamma_r = \frac{2,59 (1 + 0,28)}{1 + 0,514} = 2,18 \text{ т/м}^3; \quad \gamma_b = 0,75 \cdot 2,6 + 0,25 \cdot 2,18 = 2,495 \text{ т/м}^3;$$

2) При высокочастотном уплотнении, $\omega_b=100$ Гц и

$$\gamma_r = \frac{2,59 (1 + 0,28)}{1 + 0,437} = 2,3 \text{ т/м}^3; \quad \gamma_b = 0,75 \cdot 2,6 + 0,25 \cdot 2,3 = 2,53 \text{ т/м}^3.$$

Такое же значение γ_b получаем при $\beta=0,272$ и $(B/C)_{нач}^r = 0,28$, а именно:

$$\gamma_b = 0,75 \cdot 2,6 + 0,272 \cdot 2,18 = 2,53 \text{ т/м}^3.$$

При высокочастотном виброуплотнении бетонной смеси объемная масса его возрастает в 1,015 раза, а цементного геля увеличивается в 1,055 раза. Как это будет

далее показано, вычисленные значения объемных масс полностью совпадают с экспериментальными данными.

Таким образом, подтверждается высказанное положение о том что при перераспределении жидкой фазы в цементном геле с минимальным ее содержанием, т.е. при $(B/C) \leq K_{н.г}$ достигается более ощутимый эффект от виброуплотнения, чем при отжатии жидкой фазы. Сравнивая значения γ_r и γ_b после высокочастотного виброуплотнения с прессованием под давлением 2 МПа, можно убедиться в том, что в обоих случаях достигается примерно одинаковая по плотности структура цементного геля, несмотря на значительную разницу в величинах нормального давления при прессовании и высокочастотном вибрировании. Причина кроется в том, что в разжиженном вибрацией цементном геле создаются благоприятные условия для сближения и взаимодействия частиц, так как на преодоление внутреннего сопротивления сжатию (сил отталкивания) цементного геля, связанного с редеформированием адсорбционно-ориентированной дипольной структурой молекул жидкой фазы (воды), не затрачивается львиная доля энергии от внешней нормальной нагрузки. Кроме того, при разжижении цементного геля, полностью нарушается ориентация двойного электрического слоя, препятствующего проявлению потенциальных сил притяжения частиц.

Учитывая при всем этом увеличение дисперсности твердой фазы (от дезагрегации цементных флокулов), количества адсорбционно связанной жидкости и равномерное ее распределение в цементном геле, можно считать вполне обоснованными доводы о формировании равноплотных коагуляционных структур при высокочастотном вибрировании и прессовании под определенным нормальным давлением.

Отсюда напрашивается следующий общий вывод: структура цементного геля после уплотнения его механическим воздействием зависит от сил сцепления между частицами твердой фазы, обусловленных главным образом формой связи и структурой молекул жидкой фазы при равномерном ее распределении между частицами цемента. Остаточное водоцементное отношение может служить параметром плотности цементного геля при соответствующем учете изменения соотношения между «свободной» и адсорбционно-связанной жидкостью после механического воздействия на бетонную смесь.

8.3. ВЛИЯНИЕ ВИБРИРОВАНИЯ НА ГИДРАТАЦИЮ ЦЕМЕНТА

Дисперсность твердой фазы возрастает не только вследствие дезагрегации флокул, но и в результате более активной диссоциации ионов минералов цемента под влиянием вибрационного воздействия, о чем можно косвенно судить по количеству выделившегося гидрата окиси кальция.

Как показано в работе [4], в одинаковые промежутки времени при вибрировании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяется более интенсивно, чем без него; этот процесс замедляется с увеличением продолжительности виброобработки более 30 мин. Количество выделяющегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ существенно возрастает с частотой вибрирования. В образцах, не подвергшихся вибрации, прирост $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сравнительно медленный.

Гидратация цемента при вибрировании раствора протекает с такой же интенсивностью, как и в цементном геле, однако абсолютное количество выделившегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе меньше, чем в цементном геле. Такая закономерность в приросте $\text{Ca}(\text{OH})_2$ находится в определенной зависимости от количества цемента в навеске. Между приростом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и количеством цемента в растворе существует прямая пропорциональная зависимость.

Относительное затухание интенсивности выделения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с увеличением продолжительности вибрирования сверх оптимальной можно объяснить тем, что в пределах этого времени в основном завершается дезагрегация флокул цемента. Интенсивность гидратации цемента, подвергнутого вибрированному воздействию, постепенно замедляется и достигает на 7 сут практически такой же величины, как и без предварительной вибрационной обработки. При этом чем меньше воды в цементном геле, меньше V/C , больше количество цемента тем значительнее прирост в указанных двух случаях $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Если считать, что прочность цементного камня находится в определенной зависимости от глубины гидратации частиц цемента, тогда, согласно полученным данным, при вибрировании цементного геля и самопроизвольной гидратации (без вибрации) прочности цементного камня на 28 сут не должны отличаться. Вместе с

тем результаты испытания образцов показывают, что после предварительной виброобработки цементного геля прирост прочности цементного камня и бетона с течением времени больше, чем при самопроизвольной гидратации цемента, т. е. ветви кривых изменения прочности остаются параллельными при всех сроках испытания образцов. Для раскрытия причины такой закономерности рассмотрим влияние вибрации на изменение дисперсности цемента, которое определяли по скорости осаждения цементной суспензии исходя из предположения, что с уменьшением крупности частиц большее их количество не успеет седиментироваться в течение определенного промежутка времени.

Вибрация способствует увеличению дисперсности твердой фазы в 1,5—2 раза, в то время как при введении ПАВ она возрастает лишь до 30%, т. е. пептизирующее действие ПАВ проявляется значительно слабее, чем при вибрировании цементного геля. Вместе с этим ПАВ оказывают определенное влияние на ускорение дезагрегации твердой фазы в процессе виброобработки цементного геля. Увеличение скорости вибрирования с 15,45 см/с ($\omega_v = 117$ Гц, $a_v = 0,21$ мм) до 22,7 см/с ($\omega_v = 200$ Гц и $a_v = 0,18$ мм) снижает продолжительность вибрационного воздействия, поскольку в обоих случаях дисперсность твердой фазы возрастает одинаково. При этом следует отметить, что минералогический состав цемента существенного влияния не оказывает.

Глава 9

СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ БЕТОНА

9.1. ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ И ПОВТОРНОЕ ВИБРИРОВАНИЕ

Плотность, прочность и прочие физико-механические свойства бетона зависят в значительной степени от гомогенности смеси, достигаемой на стадии ее приготовления. При перемешивании бетонной смеси необходимо, чтобы частицы цемента были равномерно распределены во всей ее массе, отделены одна от другой пленками жидкой фазы, а пространство между зернами

щебня (гравия) и песка заполнено цементным гелем. Равномерное распределение вязкопластической составляющей в бетонной смеси затруднено процессом коагуляции, способствующим образованию микрокомков, не поддающихся дезагрегации в бетоносмесительных установках.

При ограниченном содержании воды перераспределение её в бетонной смеси затруднено в ещё большей степени, и в комках могут находиться не смоченные водой частицы цемента. Комки создают местные «дефекты», существенно снижающие прочность бетона на ранней стадии твердения цементного геля. В более поздние сроки влияние таких дефектов сглаживается вследствие частичной гидратации цемента в комках при перераспределении влаги и увеличения прочности бетона с течением времени.

Для повышения гомогенности бетонной смеси впервые в работе [57] было предложено перемешивать ее в бетономешалке с вибрирующими лопастями. В этом случае значительно увеличивается однородность и на 20—80% прочность бетона. Более поздними исследованиями показано также, что в результате виброперемешивания объемная масса возрастает на 5%, а прочность бетона на ранней стадии твердения увеличивается до двух раз.

Встряхивание бетонной смеси при циркуляции ее с определенной скоростью в смесителе (перемешивание) уменьшает или вовсе разрушает силы сцепления между частицами и создает более благоприятные условия для перемещения зерен твердой фазы и жидкости. В этих условиях открывается доступ воды к большому количеству частиц цемента, предотвращается их комкование и обеспечивается равномерное распределение цементного геля между зернами заполнителя. Очевидно, что виброперемешивание следует осуществлять при относительно высокой амплитуде и низкой частоте вынужденных колебаний.

В отличие от виброуплотнения бетонной смеси, при котором в результате кратковременного разжижения цементного геля достигается компактная упаковка всей твердой фазы, при виброперемешивании преследуется обратная цель — разрыхлить бетонную смесь с тем, чтобы более равномерно оводнить цементные частицы и распределить цементный гель между зернами заполнителя. Если затем такую бетонную смесь уплотнить вибрацией с частотой порядка 50 Гц, то по сравнению с обычным

перемешиванием изменится характер роста прочности бетона во времени. Вследствие повышенной гомогенности смеси при виброперемешивании произойдет интенсивный рост прочности в первые сутки, а в силу отмеченных причин — в более поздние сроки твердения прочности бетона при разных способах перемешивания выравниваются.

Явления иного характера обуславливают рост прочности бетона при высокочастотном воздействии на цементный гель. Как было показано в главах 4 и 5, наиболее активной зоной физико-химических превращений являются адсорбционный и диффузный слои жидкой фазы, окаймляющие частицы цемента. Образование сольватных оболочек связано с проявлением электростатических (кулоновых) сил, возникающих в процессе диссоциации. Под действием электростатических сил между ионами жидкой фазы (раствора) и противоионами, находящимися на поверхности цементных частиц (ядер), к ним протягиваются ионы из раствора. В результате на поверхности цементных ядер образуется пересыщенный ионный раствор, из которого затем формируется кристаллогидратная структура, придающая бетону свойства твердого тела. Кроме электростатических сил на ионный раствор действуют гравитационные силы (силы масс), также способствующие сближению ионов и возникновению кристаллогидратных комплексов.

Определив при помощи теоремы Больцмана концентрацию положительных и отрицательных ионов в каждой точке потенциала, Гуи предложил зависимость, по которой можно рассчитать толщину двойного электрического слоя δ_i :

$$C_i = \frac{1}{2F^2} \frac{\epsilon RT}{\pi \delta_i^2 (Z_a + Z_k)} \quad (9.1)$$

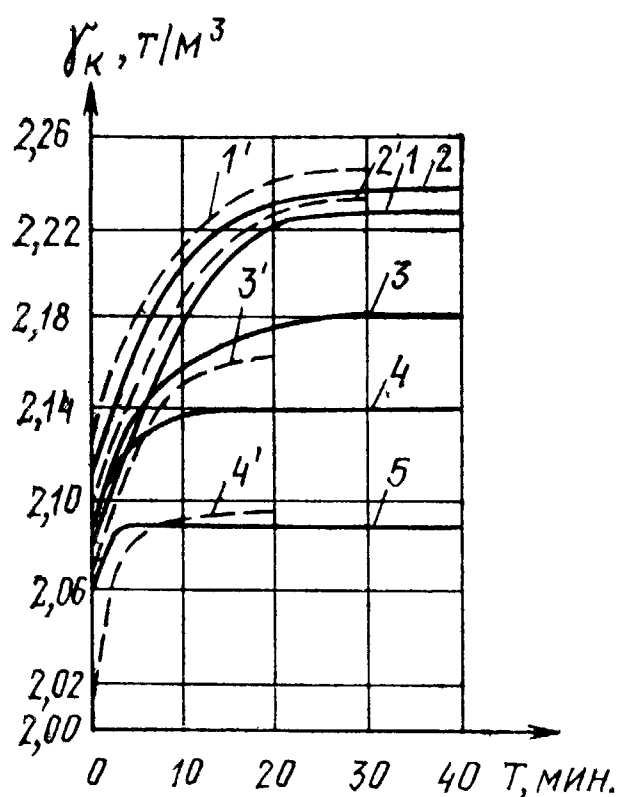
Согласно формуле (9.1), концентрация ионов C_i обратно пропорциональна квадрату толщины двойного электрического слоя или диффузного слоя сольватной оболочки. С уменьшением δ_i концентрация ионного раствора C_i возрастает, в связи с чем раньше должен завершиться индукционный период формирования структуры цементного геля. Отсюда следует, что при неизменном количестве жидкой фазы, $V = \text{const}$, перераспределение ее в процессе дезагрегации цементных флокул под

влиянием высокочастотной вибрации должно способствовать утоньшению диффузного слоя и увеличению концентрации диссоциированных ионов. Если при этом между частицами цемента и гидратированными ионами действуют силы притяжения, то произойдет дополнительная контракция объема цементного геля, возрастет объемная масса γ_k и прочность цементного камня в связи со снижением его пористости.

Иллюстрацией изложенного могут служить результаты экспериментов, приведенных в работе [4]. Цементный гель, приготовленный на портландцементе, при $K_{н.г}=0,25$ и $(B/C)_г=0,219; 0,25; 0,28; 0,34$ и $0,41$ помещали в сосуд и подвергали виброобработке с частотой 117 Гц в течение 40 мин и через каждые 5 мин отбирали пробы для изготовления образцов $10 \times 10 \times 10$ см. Контрольными служили образцы из необработанного вибрированием цементного геля. Аналогичные опыты проводили с цементным гелем, содержащим 0,15% ПАВ от массы цемента. В этом случае цементный гель нормальной густоты был получен при $(B/C)_г=0,22$ вместо 0,25, поэтому в опытах были соответственно снижены остальные значения $(B/C)_г$ с тем, чтобы исключить влияние первоначальной плотности структуры цементного геля при сравнении результатов экспериментов. Все образцы при их изготовлении уплотняли на вибростоле с частотой 50 Гц в течение 60 с.

Характер изменения объемной массы γ_k цементного камня в возрасте 3 сут нормально-влажного вызревания в зависимости от продолжительности вибрирования цементного геля можно проследить по рис. 9.1, а. Наибольший прирост γ_k соответствует $(B/C)_г=0,876 K_{н.г}$ и $K_{н.г}$, однако по абсолютной величине γ_k больше при $(B/C)_г=K_{н.г}$, так как при наличии между сольватированными частицами цемента жидкой фазы достигается полное оводнение негидратированных поверхностей при дезагрегации цементных флокул. В связи с этим на частицах образуются более развитые диффузные слои, чем при виброобработке цементного геля с $(B/C)_г=0,876 K_{н.г}$, в котором между сольватированными частицами содержится воздух. В обоих случаях относительный прирост γ_k составляет примерно 1,055, что точно согласуется с вычисленными значениями. С увеличением $(B/C)_г$ относительный прирост γ_k снижается и при $(B/C)_г=1,65 K_{н.г}$, т. е. 0,41, он выражается коэф-

а)



б)

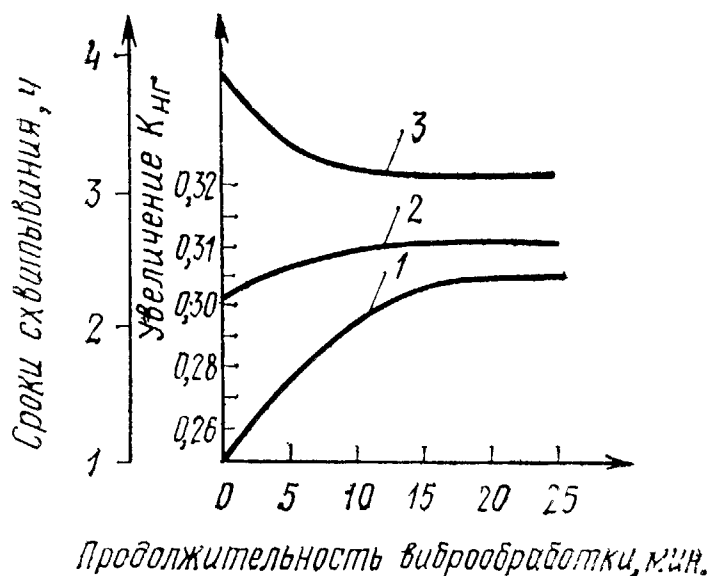


Рис. 9.1. Зависимость объемной массы цементного камня γ_k от продолжительности вибрирования с $\omega_B = 117$ Гц (а)

1, 2, 3, 4 и 5 при $(B/C) = 0,219; 0,25; 0,28; 0,34$ и $0,41$; 1', 2', 3' и 4' при $(B/C)_r = 0,2; 0,3; 0,26$ и $0,32$ (добавка ПАВ — 0,15%). Изменение сроков схватывания по Вика и значений $K_{H,г}$ с продолжительностью вибрирования (б): 1 — изменение $K_{H,г}$; 2 и 3 — изменения начала и конца схватывания

фициентом 1,01 м и определяется в большей мере отжатием жидкой фазы.

Обращает на себя внимание, что объемная масса γ_k возрастает вместе с увеличением продолжительности вибрационного воздействия. При этом чем меньше $(B/C)_r$ тем меньше времени надо вибрировать цементный гель для достижения максимального прироста γ_k . Такая закономерность обуславливается ионнообменным процессом, интенсивность которого при вибрационном воздействии снижается с увеличением толщины диффузного слоя и содержания свободной жидкости в цементном геле. Об этом свидетельствуют данные рис. 9.1, б, из которого следует, что с увеличением продолжительности виброобработки $K_{H,г}$ возрастает примерно в 1,22 раза и изменяются сроки схватывания цементного геля; несколько увеличивается отрезок времени, характеризующий начало схватывания и ускоряется период времени, соответствующий концу схватывания по Вика. При этом значительно сокращается интервал времени между началом и концом схватывания цементного геля. Аналогичным об-

разом изменяются сроки схватывания цементного геля при $(B/C)_г > K_{н.г.}$. Приведенные экспериментальные данные могут быть интерпретированы следующим образом. Интенсификация ионообмена сопровождается кроме всего прочего увеличением концентрации ионов Ca^{++} , препятствующих ближней коагуляции, в связи с чем отдалается начало схватывания цементного геля. Одновременно происходят вторичные процессы, связанные с образованием $Ca(OH)_2$ и насыщением диффузной воды ионами минералов цемента и в первую очередь C_3A и C_4AF . Эти явления приводят к ускорению пересыщения ионного раствора, т. е. к окончанию индукционного периода, косвенно определяемого концом схватывания по Вика, который, согласно электрофизическим измерениям, наступает несколько раньше.

Поверхностно-активные вещества заметно влияют на формирование коагуляционной структуры цементного геля, обработанного вибрированием. В этом случае окончание индукционного периода может несколько ускориться.

Физико-химические процессы, возбуждаемые высокочастотной виброобработкой, сказываются в свою очередь на изменении прочности цементного камня (бетона). Бóльшее увеличение прочности по сравнению с контрольными образцами достигается при $(B/C)_г$, равных $0,876 K_{н.г.}$ и $K_{н.г.}$. Прочность образцов при этих значениях $(B/C)_г$ во все сроки твердения цементного геля возрастает в 1,3—1,35 раза; с увеличением водосодержания относительный прирост прочности цементного камня уменьшается (рис. 9.2, а). Аналогичным образом высокочастотная виброобработка растворной смеси влияет на прирост прочности и ее изменение с течением времени. На рис. 9.2, б показано, что при $(B/C)_г = 0,2—0,32$ и соответствующих им значениях $(B/C)_р$, равных 0,325—0,46, сохраняется идентичный характер изменения прочности песчаного бетона в течение всего периода твердения образцов и при этом достигается одинаковый прирост прочности. Следовательно, можно заключить, что при активизации формирования коагуляционной структуры цементного геля процесс его твердения не нарушается и он протекает самобытным образом. Кривые изменения прочности $R = \varphi_t(T)$ имеют такой же вид, как и в обычных случаях, с той лишь разницей, что вследствие бóльшей структурной плотности цементного геля,

формирующейся в стадии завершения коагуляционного процесса, возрастает прочность цементного камня и вместе с этим прочность бетона. Это иллюстрируется семейством кривых, выражающих изменение прочности цементного камня за время твердения T .

О влиянии структурной плотности на прочность цементного камня и песчаного бетона свидетельствуют результаты опытов с разбавлением водой цементного геля после его виброобработки (рис. 9.3, *а* и *б*). В этих случаях прочность цементного камня и песчаного бетона значительно снижается и при определенном значении $(B/C)_r$ виброэффект почти полностью пропадает. При

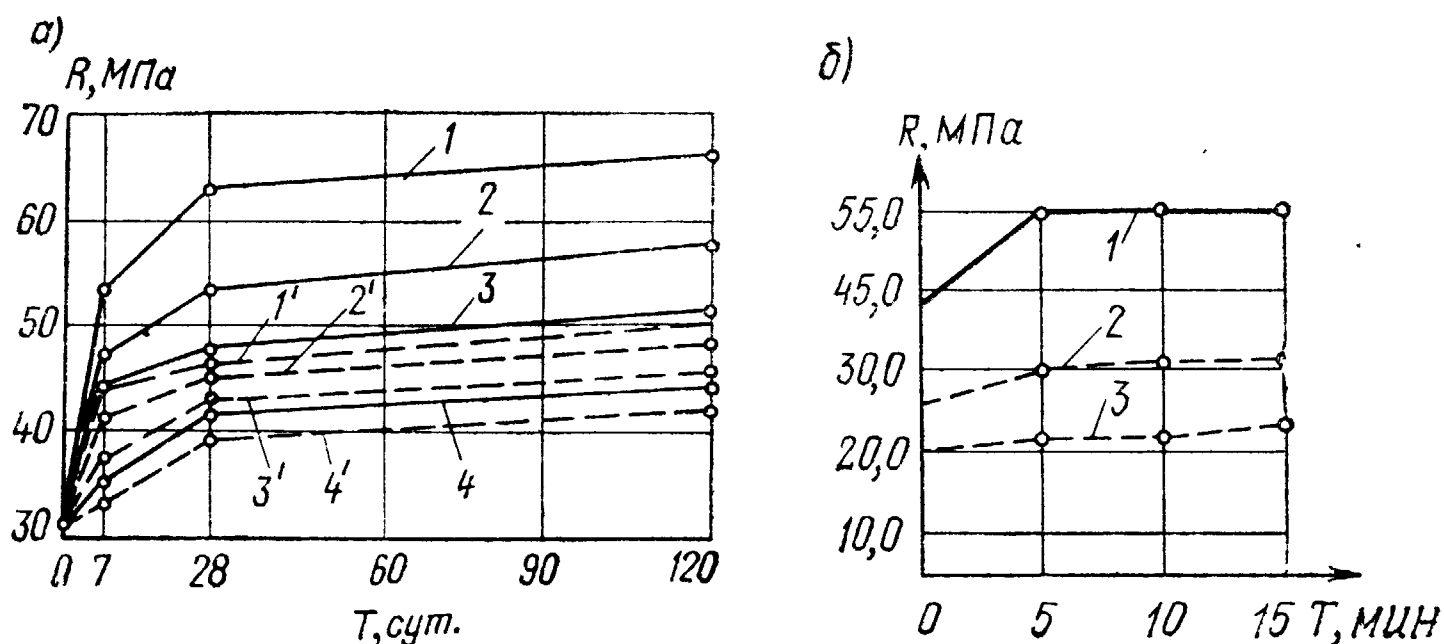
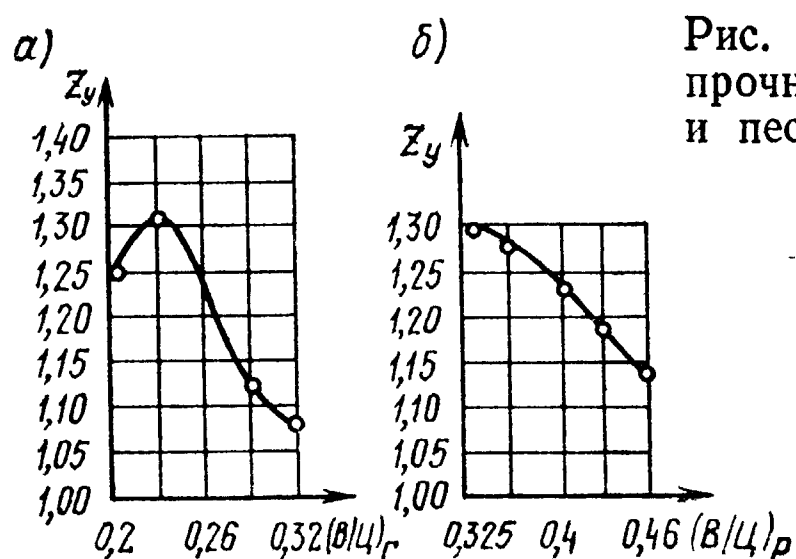


Рис. 9.3. Кинетика роста прочности цементного камня

а — влияние виброобработки с $\omega_B = 117$ и 50 Гц: 1, 2, 3, 4 и 1', 2', 3', 4' — при значениях $(B/C)_r = 0,23; 0,26; 0,3; 0,32$ соответственно; *б* — влияние добавки воды на прочность песчаного бетона при виброуплотнении с $\omega_B = 117$ Гц: 1 — без добавки воды, $(B/C)_{\text{нач}} = 0,29$; 2 и 3 после добавления воды, $(B/C)_{\text{нач}} = 0,4$ и $0,5$ соответственно

доведении $(B/C)_г$ до 0,5 (это соответствует 2 $K_{н.г}$ при $K_{н.г}=0,25$), т. е. после разбавления водой виброобработанного цементного геля, прочность цементного камня приближается к прочности контрольных образцов при $(B/C)_г=0,41$, что соответствует 1,65 $K_{н.г}$. Следовательно, если прочность цементного камня определяется активностью цемента и $(B/C)_г$, то, очевидно, и прочность цементного камня после виброактивации коагуляционного процесса может быть выражена теми же параметрами при определенных в обоих случаях значениях $K_{н.г}$.

Аналогичные результаты получают и при испытании образцов бетона, изготовленных на виброобработанном растворе после добавления в смесь воды. Значительное снижение эффекта в указанном случае установлено в работе [90] при исследовании способов активизации процесса гидратации цементов в цементном геле на бегунах и в гидраторах. В этой связи отмечается, что слабая сторона способа активизации процесса коагуляционного структурообразования заключается в том, что она целесообразна только для смесей с предельно низким водосодержанием, поскольку при их использовании для приготовления бетонной смеси с добавлением воды весь эффект практически утрачивается. Отсюда следует, что независимо от способа активизации вяжущих свойств цемента прочность бетона может увеличиваться в том случае, если сложившаяся при этом коагуляционная структура цементного геля не будет нарушена в процессе формирования изделия или конструкции.

В свете изложенного рассмотрим влияние повторного периодического виброуплотнения цементного геля на физико-механические свойства цементного камня и бетона. Периодическое вибрирование бетонной смеси возможно при послойной укладке, т. е. когда свежеложенный слой бетона подвергается вибрационному воздействию при уплотнении последующего слоя, или же в том случае, когда свежезабетонированный элемент подвергается преднамеренному периодическому вибрационному воздействию.

В первом случае повторное вибрирование следует рассматривать как неизбежное явление при бетонировании, в то время как во втором оно обусловливается сознательным вмешательством в процессы, связанные с формированием коагуляционной структуры цементного геля.

При повторном вибрировании бетонной смеси периодически разрушается и восстанавливается структурная связность цементного геля, в то время как при продолжительном вибрационном воздействии структурные связи восстанавливаются только после окончания этого воздействия. В этом отношении эти способы несколько отличаются один от другого, поэтому рассмотрим, что происходит в цементном геле при периодическом вибрировании.

Влияние повторного вибрационного воздействия на структурообразование цементного геля изучали, сопоставляя кривые $\Omega_6 = f(t)$, полученные в опытах без повторного вибрирования, и кривые $\Omega_6 = f(t)$ и $R_{сж} = F(t)$, характерные для повторного вибрирования бетонной смеси [11].

Объемное электрическое сопротивление измеряли на установке, собранной по блок-схеме (см. рис. 4.6). Цементный гель и бетонную смесь помещали в чашу, уплотняли на встряхивающем столике, чтобы обеспечить постоянный контакт между электродами на дне чаши и заполняющим ее объемом. Электроды подключали к прибору таким образом, чтобы каждая их система измеряла величину Ω_6 не реже одного раза в 10 мин. По такому методу измеряли величины Ω_6 цементного геля и бетонных смесей при одноразовом начальном виброуплотнении с частотой колебаний 50 Гц. Затем приготавливали цементный гель и бетонную смесь тех же составов, которые перед измерением кинетики электросопротивления подвергали повторному виброуплотнению при ω_B , равных 50 и 150 Гц, через каждые 30 мин.

Кинетику электросопротивления цементного геля и бетонной смеси можно проследить по рис. 9.4. Независимо от значений X на всех кривых обнаруживаются три характерных спада, совпадающих друг с другом при одноразовом начальном виброуплотнении смесей. Уменьшение Ω_6 в начальный момент времени (первый спад) вызывается гидролизом C_3A и C_4AF , при этом места ионов, отделившихся от частиц цемента, занимают противоионы — диполи воды, которые, адсорбируясь под действием электромолекулярных сил на частицах цемента, увеличивают значение Ω_6 . Второй спад обуславливается теми же явлениями, но уже при взаимодействии воды с C_3S . Электролиз его приводит к уменьшению Ω_6 , несмотря на одновременно протекающую адсорбцию во-

ды минералами C_3A и C_4AF . Окончание процесса адсорбции характеризуется третьим спадом, вызванным контракцией объема микрогелевой структуры при зарождении кристаллогидратных образований и экзотермией цемента. Как уже отмечалось, окончание процесса гидратации ионов минерала C_3S свидетельствует о завершении стадии формирования коагуляционной структуры цементного геля.

В отличие от одноразового продолжительного высокочастотного вибрирования, явления, обуславливающие становление коагуляционной структуры цементного геля при повторном (периодическом) виброуплотнении, несколько ускоряются, в связи с чем спады на кривой 1 (рис. 9.4) электросопротивления перемещаются влево, так как интенсивнее идет адсорбционное связывание воды и раньше наступает состояние насыщения. Эти процессы сопровождаются контракцией объема цементного геля (вследствие уплотнения структуры микрогелевых образований), уменьшением капиллярно-порового пространства и сужением токопроводящих каналов. Одновременно в упрочняющемся цементном геле возникают внутренние напряжения от усадочных деформаций (контракционной усадки), способствующих зарождению микротрещин (дефектов) в коагуляционной структуре, которые при твердении цементного геля раскрываются (становятся явно выраженными) и снижают прочность бетона.

При разжижении вибрированием цементного геля на завершающей стадии формирования коагуляционной структуры возникшие дефекты устраняются (заплыва-

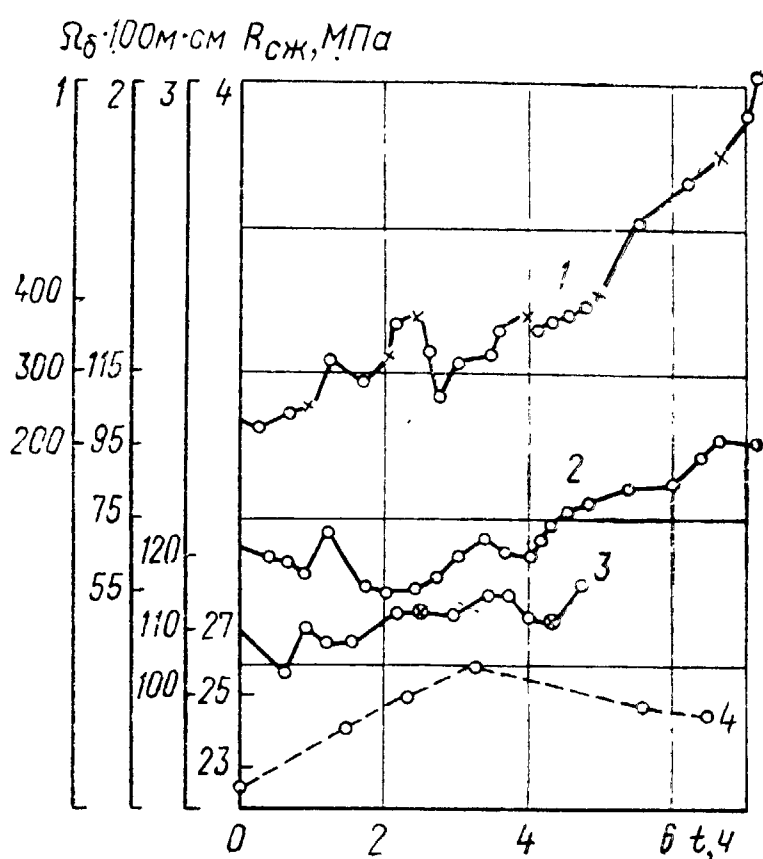


Рис. 9.4. Влияние повторного вибрирования на электросопротивление

1 — бетонной смеси ($X=1,3$) при повторном вибрировании (периоды времени обозначены крестиками); 2 и 3 — электросопротивление цементного геля при $X=1,3$ и 1 (начало и конец схватывания обозначены крестиками в кружках); 4 — изменение прочности бетона ($X=1,3$) при повторном вибрировании; цифры 1—4 на шкалах соответствуют номерам кривых

ют) и затем в процессе твердения они вновь не образуются, так как основная часть энергии активизации усадочных деформаций была израсходована в течение индукционного периода, связанного с формированием микрогелевой структуры и кристаллогидратных зародышей.

При повторном вибрировании после окончания индукционного периода электрическое сопротивление системы возрастает вследствие необратимых свойств кристаллизационных — ионных связей, обуславливающих превращение цементного геля в камневидное тело. В данном случае под влиянием вибрации происходят одновременно два явления: уплотнение коагуляционной структуры и разрушение формирующихся межкристаллогидратных связей. До тех пор, пока преобладает первый процесс, прочность бетона возрастает, а на стадии возникновения «жестких» связей прирост прочности снижается, и при образовании преимущественно кристаллической структуры вибрационное воздействие вовсе не приводит к увеличению прочности бетона по сравнению с одноразовым уплотнением смеси сразу же после ее приготовления.

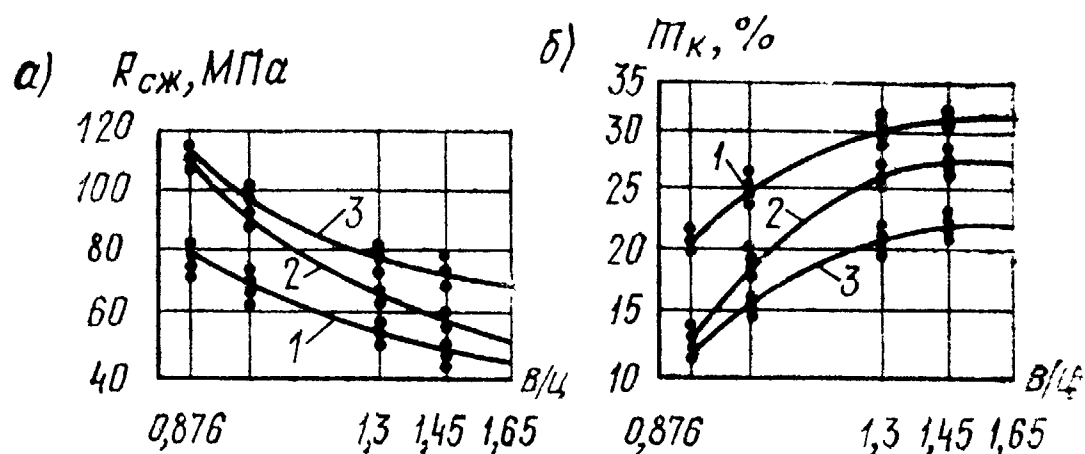
Это подтверждается характером изменения прочности бетонных образцов при $(B/C)_г = 1,3 K_{н.г}$ после повторного виброуплотнения с частотой 50 и 150 Гц. В последнем случае прирост прочности бетона значительно выше, поскольку увеличение ω_B способствует более полному тиксотропному разрушению упорядоченной ориентации двойного электрического слоя: от хаотически распределенных слабых электростатических связей (по Гуи) к направленным сильным связям (по Гельмгольцу).

Следует отметить, что оптимальное время повторного виброуплотнения, определенное по кинетике электросопротивления, не совпадает с началом схватывания и находится в промежутке (примерно посередине) между ним и концом схватывания по Вика, практически совпадая со вторым пиком на кривых $\Omega_б — 2, 3$ и 4 (см. рис. 9.4).

Для более полного анализа влияния вибрационного воздействия на цементный гель рассмотрим результаты экспериментов по уплотнению образцов цементного геля при частотах колебаний вибратора 46,5 и 150 Гц через 30 мин после приготовления смеси и по окончании индукционного периода, т. е. через 30—40 мин после на-

Рис. 9.5. Влияние вибрационного воздействия на прочность (а) и пористость (б) цементного камня

1 — уплотнение с $\omega_B = 46,5$ Гц; 2 — уплотнение с $\omega_B = 150$ Гц; 3 — уплотнение с $\omega_B = 150$ Гц в начале схватывания по Вика



чала схватывания по Вика (в этом случае использовали только высокую частоту вибрирования).

При высокочастотном виброуплотнении цементного геля через 30 мин после его приготовления (рис. 9.5) прочность образцов возрастает тем значительнее, чем меньше X ; при его значении 0,876 она достигает максимума, а с увеличением X или $(B/C)_r$ прочность нарастает медленнее. По аналогичной закономерности изменяется прочность цементного камня при вибрационном воздействии на стадии окончания индукционного периода с той лишь разницей, что с уменьшением значений X относительный прирост прочности снижается, а при $X=0,876$ она практически мало отличается от прочности образцов, уплотненных высокочастотной вибрацией через 30 мин после приготовления цементного геля (кривые 2 и 3, рис. 9.5, а). Объяснить это можно тем, что при повторном высокочастотном воздействии в указанный период в цементном геле жидкая фаза не перераспределяется и основная часть колебательной энергии расходуется на упорядочение (уплотнение) микрогелевой структуры. С увеличением толщины сольватных оболочек количество волновой энергии на перераспределение жидкой фазы и активизацию процесса ионообмена увеличивается, в связи с чем возрастает эффективность повторного виброуплотнения, способствующая снижению пористости цементного геля (рис. 9.5, б).

Отсюда следует, что сама физико-химическая природа формирования структуры цементного геля и его обратимых тиксотропных свойств органически предопределяет необходимость того, чтобы механические воздействия, обуславливающие значительную скорость деформации структуры цементного геля, были приурочены ко

времени окончания индукционного периода, когда вся жидкая фаза транспортируется в адсорбционно связанное состояние.

Влияние периодического и повторного вибрирования бетонной смеси на плотном щебне в процессе формирования коагуляционной структуры цементного геля на прочность и водопроницаемость бетона показано на рис. 9.6 [4]. Одну партию образцов вибрировали при $\omega_B = 117$ Гц через каждые 30 мин. после кратковременного виброуплотнения с $\omega_B = 46,5$ Гц при изготовлении образцов. Другую — выдерживали до окончания индукционного периода и подвергали повторному вибрированию с $\omega_B = 117$ Гц. Во всех случаях продолжительность вибрационного воздействия составила 1 мин. После 28-суточного твердения образцы испытывали на прочность при сжатии и водопроницаемость, которую оценивали по изменению коэффициента фильтрации K_f .

Периодическое и повторное вибрирование бетонной смеси при $(B/C)_r = K_{н.г}$ ($K_{н.г} = 0,3$) обуславливает одинаковое увеличение проч-

ности и снижение коэффициента фильтрации бетона. Между тем повторное вибрирование бетонной смеси при $(B/C)_r = 1,65 K_{н.г}$ в стадии окончания индукционного периода способствует более значительному увеличению прироста прочности бетона по сравнению с периодическим вибрационным воздействием. Коэффициент фильтрации в этом случае при периодическом и повторном вибрировании снижается на одинаковую величину.

Закономерности, характеризующие изменение прочности цементного камня и бетона на плот-

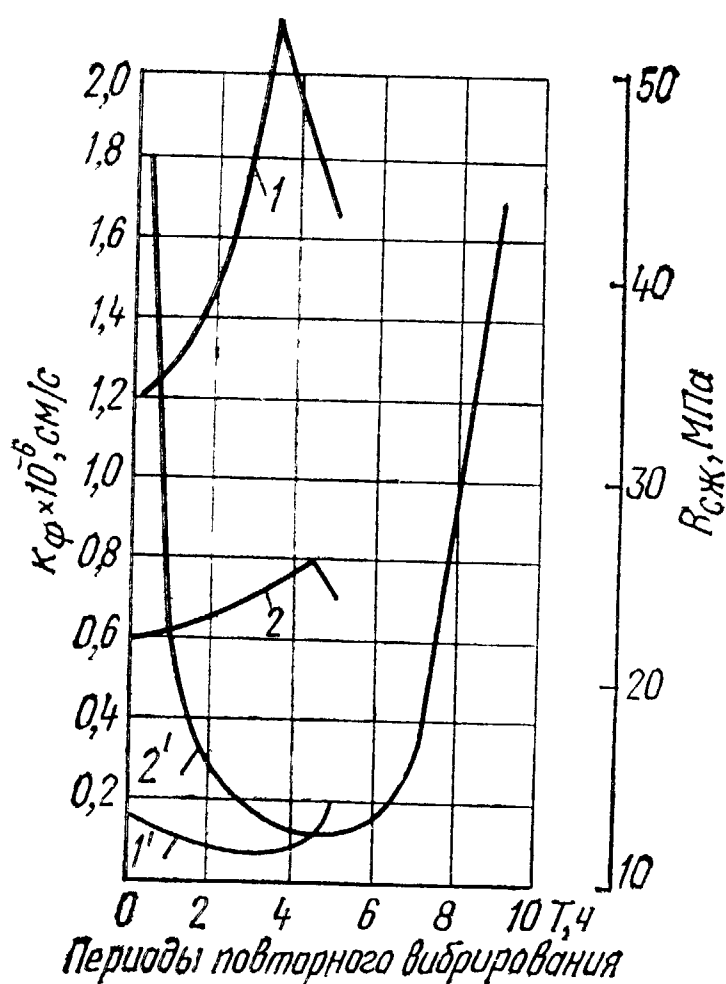


Рис. 9.6. Кинетика прочности и коэффициента фильтрации бетона при периодическом вибрировании 1 и 2 — прочность бетона при $(B/C)_r = 0,3$ и $0,5$; 1' и 2' — коэффициент фильтрации при этих же значениях $(B/C)_r$

ных заполнителях, проявляются при периодическом и повторном виброуплотнении бетонной смеси на аглопорите, керамзите и других видах пористых заполнителей. В процессе периодического вибрирования прочность аглопоритобетона в 28-суточном возрасте при $(B/C)_r = 0,42$ увеличивается примерно в 1,4 раза; керамзитобетона при $(B/C)_r = 0,336$ — в 1,37 раза, т.е. независимо от вида заполнителя прирост прочности выражается одинаковой величиной (рис. 9.7, а). В равной мере это относится к горячеформованным легким бетонам, уплотненным вибрированием с $\omega_B = 150$ Гц. Экспериментальные данные на рис. 9.7, б показывают, что при нагреве бетонной смеси до $t = 353$ К, оптимальное время повторного вибрирования, при котором достигается максимальный прирост прочности бетона, сокращается, так как скорее завершается индукционный период.

При высокочастотном вибрационном воздействии на стадии завершения индукционного периода цементного геля абсолютный прирост прочности бетона тем значительнее, чем выше его исходная марка. Для марок бетона М 200 и М 300 прирост прочности составляет 10 МПа М 400 и М 500—20 МПа; М 600 и М 700—30 МПа.

Ряд специалистов на основании исследований не считают целесообразным виброуплотнение бетонной смеси в сроки, близко совпадающие с началом схватывания цементного геля по Вика. Объяснить это можно в основном тем, что в этих работах не принимали во внимание структурные особенности схватывающегося геля и при повторном уплотнении бетонной смеси применяли вибраторы с ω_B порядка 50 Гц.

При прочих равных условиях увеличение прочности и модуля упругости бетона, значительное снижение влажностной усадки и улучшение остальных его физико-механических свойств достигается за счет максимального использования потенциальных свойств цемента в результате значительного снижения пористости цементного камня.

Повторное вибрирование на стадии завершения индукционного периода цементного геля практически трудно выполнимо, если учитывать сложившиеся организационные и технологические особенности производства бетонных работ. Вместе с тем такую задачу можно ре-

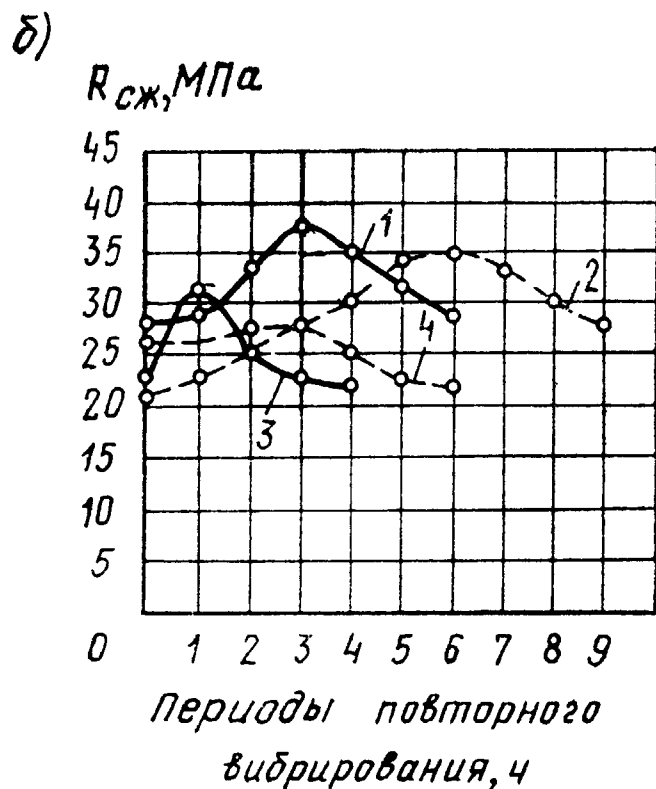
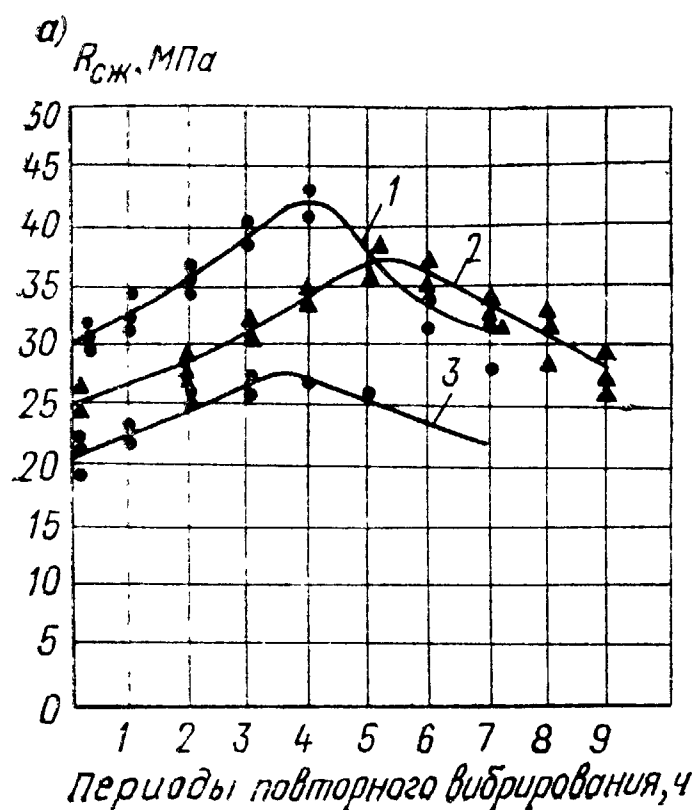


Рис. 9.7. Прочность легкого бетона при периодическом виброуплотнении

а: 1 и 2 — на аглопорите при $(B/C)_г = 1,3K_{н.г}$ и $1,5K_{н.г}$; 3 — на керамзите при $(B/C)_г = 1,2K_{н.г}$. б: 1 и 3 — горячее формование на ахтанакском туфе, $(B/C)_г = 1,5K_{н.г}$ и кармрашенском шлаке, $(B/C)_г = 1,2$ ($K_{н.г} = 0,27$); 2 и 4 — обычное формование при тех же заполнителях и значениях $(B/C)_г$

шить, если применять бетонные смеси с $(B/C)_г = 0,876 K_{н.г}$, поскольку в этом случае вся жидкая фаза находится в адсорбционно-связанном состоянии.

9.2. ОБРАБОТКА ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ И АКУСТИЧЕСКОМ ПОЛЯХ

Возможность использования ультразвука как средства воздействия на цементный гель связана в значительной мере с образованием кавитационных пузырьков в жидкой среде. Как показано в работе [8], интенсивность ультразвука, необходимая для возбуждения кавитационных явлений в цементном геле, снижается с увеличением $(B/C)_г$. Такая закономерность определяется тем, что для чистой воды интенсивность ультразвука примерно в 1,38 раза меньше, чем для цементного геля при $1,65 K_{н.г}$.

Если при возникновении кавитационных полостей в плоскости разрыва жидкости находятся твердые частицы, прочность на растяжение которых относительно невелика, то связи в их кристаллических решетках могут разорваться — произойдет истинное диспергирование (измельчение) твердых частиц, взвешенных в воде. Например, установлено, что при ультразвуковых колеба-

ниях частицы каолинита и монтмориillonита диспергируются в водной суспензии в значительно большей степени, чем под влиянием химических веществ.

Ультразвуковое воздействие способствует ускорению процесса растворения твердых частиц, поскольку при возникновении стоячих волн нарушаются адсорбционный и диффузный слои, а кавитационные явления вызывают образование в кристаллах множество микротрещин, облегчающих разрушение и растворение вещества. В результате возрастает активная поверхность и скорость растворения твердой фазы. Кроме этого, вытесняется газовая фаза с поверхности цементных частиц, и происходит растворение в основном O_2 и CO_2 в воде, что приводит к более полной гидратации и искажению ориентации диполей воды. Водородный ион ориентируется по направлению к кислороду кристаллических решеток цементных минералов, гидроксильная группа воды прижимается к катиону решетки, что приводит к перераспределению и разрыву связей, снижению вязкости воды, облегчает проникание ее в поверхностные слои твердой фазы и ускоряет диссоциацию минералов цемента на ионы.

Исследованиями [8] показано, что при глубинном и поверхностном ультразвуковом вибрировании цементного геля формируются различные по физико-механическим свойствам структуры цементного камня. В процессе обработки глубинным ультразвуковым магнитострукционным вибратором (волноводом с мембраной) с частотой 20 000—25 000 Гц и амплитудами 40—30 мкм в цементном геле осуществляются дезагрегация флокул и локальное кавитационное диспергирование цементных частиц. Если вся вода адсорбционно связана на поверхности твердой фазы, т.е. при $(B/C)_r < K_{н.г}$, кавитация не проявляется и под влиянием волновой энергии происходит дезагрегация. С увеличением водосодержания до $(B/C)_r = 1,65 K_{н.г}$ в цементном геле образуются очаги кавитации.

При обработке цементного геля глубинным ультразвуковым вибратором прирост объемной массы образцов цементного камня достигает 9,5%, а прочность возрастает до двух раз. Однако в указанном случае абсолютная прочность при низких $(B/C)_r$ значительно превосходит прочность цементного камня при высоких значениях водоцементного отношения.

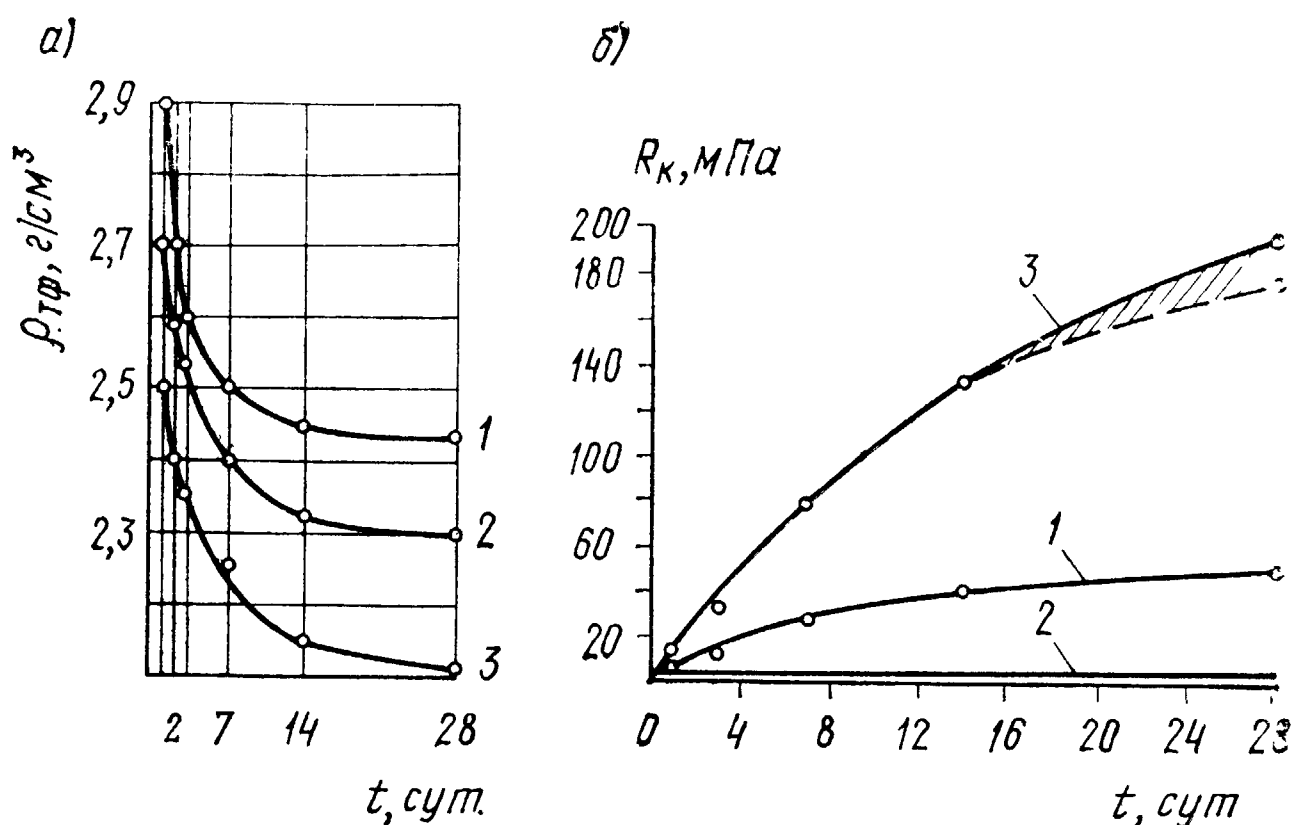


Рис. 9.8. Влияние ультразвукового вибрирования на плотность твердой фазы и прочность цементного камня

a — плотность твердой фазы; b — прочность цементного камня
1 — клинкерного; 2 — обычного цементного камня; 3 — сепарированной массы

Если при одноразовом высокочастотном вибрировании относительный прирост $\rho_{тф}$ и R_k возрастает с уменьшением $(B/C)_г$, то при ультразвуковом воздействии достигается обратный эффект: относительный прирост $\rho_{тф}$ и R_k возрастает с увеличением $(B/C)_г$, т. е. наблюдается закономерность, присущая повторному высокочастотному вибрированию в период схватывания цементного геля (рис. 9.8, a и b). Здесь надо иметь в виду, что при $(B/C)_г \leq K_{н.г}$ может происходить в основном дезагрегация цементных флокулов, так как из-за недостатка воды диспергирующее действие кавитации не проявляется, поэтому при высокочастотном и ультразвуковом вибрировании цементного геля прирост γ_k и R_k одинаков. Уплотнение цементного геля при высоких значениях $(B/C)_г$ обуславливается интенсификацией броуновской коагуляции вследствие большой вероятности столкновения высокодисперсных частиц с крупными, не вовлеченными в броуновское движение. Очаги уплотнения, образующиеся у поверхности соприкосновения вибратора с цементным гелем (независимо от направления передачи колебательной энергии) с увеличением продолжительности вибрирования сливаются в сплошной плотный слой (темного цвета), за пределами которого располагается светлая рыхлая масса [4, 8].

Зона, в которой цементный камень разделяется на два слоя, определяется глубиной распространения ультразвуковой волны. В цементном геле частицы перемещаются в направлении ультразвуковых волн тем интенсивнее, чем они крупнее и выше частота колебаний. Это явление вызывается радиационным (волновым) давлением, возникающим в акустическом поле, под влиянием которого крупные частицы сосредоточиваются в пучности стоячей волны, образовавшейся вблизи поверхности вибратора. При контракции объема цементного геля жидкая фаза и взвешенные в ней мельчайшие частицы (не испытывающие давление излучения) отжимаются к узлу стоячей волны. При $(B/C)_r = 0,5$ ($1,65 K_{н.г}$) и частоте 25,6 кГц зона «пучность колебаний — узел колебаний» имеет глубину 14 мм и толщину плотного (темного) слоя примерно 6 мм. Экспериментально установлено, что для каждого вида цемента независимо от начального $(B/C)_{нач}^r$ остаточное B/C плотного слоя примерно одинаково.

Согласно современным представлениям [112, 127], отдельные области в жидкости распределены в пространстве хаотично, и внутри каждой из них молекулы совершают преимущественно колебательные движения. Молекулы, находящиеся на границах области, могут перейти в соседнюю область, преодолев потенциальный барьер. В отсутствии внешних воздействий перескоки молекул из области в область носят неупорядоченный (хаотический) характер. Если внешняя сила изменяется по гармоническому закону, то при периоде ее изменения, близком к среднему времени жизни молекул в одной области, текучесть жидкости в направлении действия силы возрастает и тем значительнее, чем чаще перескоки молекул.

Под влиянием ультразвуковых колебаний с околорезонансной частотой должна будет происходить переориентация диполей воды в направлении силового поля. При избирательной коагуляции частиц цемента в направлении, противоположном действию волнового (радиационного) давления, возникает восходящий поток жидкости, который выносит во взвешенном состоянии мельчайшие частицы твердой фазы (не испытывающие радиационного давления) к узлу стоячей волны, т. е. за пределы уплотненного слоя цементного геля.

При одновременном действии ультразвуковых колебаний и радиационного (прессующего) давления произойдет редерформация адсорбированных диполей воды диффузного слоя, вытеснится воздух (газы) с поверхности частиц цемента и будет достигнуто практически полное их оводнение. На поверхности крупных частиц останутся водные оболочки минимальной толщины, соответствующие остаточному $(B/C)_{\text{ост}} = 0,75 K_{\text{н.г}}$, что совпадает со значением нижнего предела влагосодержания цементного геля $X=0,76$, определенного по величине магнитного последействия (см. п. 1.5). По всей вероятности значению $X=0,76$ соответствует то минимальное количество воды, при котором в определенных условиях может формироваться наиболее плотная коагуляционная структура цементного геля и нормально протекать гидратационное твердение.

Надо полагать, что при наличии гигроскопической влаги частицы цемента, взаимодействуя с окружающей воздушной средой, подвергаются локальной поверхностной карбонизации, экранирующей реакционную способность цемента. Кавитация декарбонизирует участки и этим способствует интенсификации процесса диссоциации минералов цемента на ионы. При таком предположении вместе с диффузной водой должны выноситься находящиеся в ней карбонизированные соединения, некоторое количество диссоциированных «ионов» (атомов) минералов цемента и ионы гипса, препятствующие ближней коагуляции частиц цемента.

Из-за описанных явлений тончайшие слои водных оболочек пересыщаются ионами минералов цемента и при отсутствии энергетического барьера, обусловленного ионами двойных электрических слоев, окружающих крупные частицы, они сближаются под действием сил притяжения; происходит ближняя коагуляция частиц при одновременном сжатии (контракции) пересыщенных ионами водных оболочек. Таким образом, под влиянием радиационного давления и сопутствующих ему явлений формируется исключительно плотная и прочная кристаллогидратная структура цементного камня с тонкими реакционными каемками вокруг непрогидратированных до конца цементных частиц. Цементный камень имеет темно-бурую окраску, напоминающую цвет клинкера. Обычный цементный камень светло-серого цвета, так как в нем содержится много прогидратированных

фракций светлого цвета и вокруг более крупных частиц рассеянных в цементном камне, имеются сравнительно толстые каемки новообразований тоже светлого цвета.

При образовании реакционных каемок вокруг цементных ядер объем комплекса увеличивается, а плотность его уменьшается. Следовательно, о процессе гидратации и формирования кристаллогидратной структуры цементного камня можно судить по изменению плотности твердой фазы $\rho_{тф}$. В слое темного цвета, который условно назовем клинкерным камнем, на 28-е сутки плотность (в высушенном состоянии) достигает 2,43 г/см³, для обычного цементного камня она равна 2,3 г/см³, а при твердении образца из цемента, вытесненного волновым давлением вместе с водой из слоя темного цвета, плотность составляет 2,15 г/см³, что свидетельствует о полной гидратации высокодисперсной твердой фазы, характеризующейся удельной поверхностью порядка 22 000 см²/г.

Плотность и условия гидратации цемента существенно влияют на прочность цементного камня. При испытании образцов размером 2×2×2 см на сжатие было определено, что «клинкерный» камень в 28-суточном возрасте нормально-влажностного твердения обладает прочностью около 180 МПа, обычный цементный камень — примерно 50 МПа, а образцы из вынесенного волновым давлением цемента — не более 2 МПа. Прочность клинкерного камня нарастает с течением времени более интенсивно, чем прочность обычного цементного камня и во все сроки упрочнения (до 28 суток) в 4—5 раз превышает прочность последнего. Прочность образцов из сепарированного высокопрочного цемента со временем не изменяется.

Из приведенного можно заключить, что структура обычного цементного камня занимает некоторое промежуточное положение между системами, характеризующимися слабыми силами внутреннего взаимодействия (лондоновскими, или ван-дер-ваальсовыми), и телами с межкристаллическими ионными связями. Поэтому можно предположить, что прочность и прочие свойства «клинкерного» камня обуславливается, в основном, ионным взаимодействием между кристаллогидратными образованиями.

В обычном цементном камне этот тип связи между частицами твердой фазы чередуется с менее прочными

ион-дипольными силами взаимодействия и ослабляется относительно большими сечениями пор, а также прочими дефектами технологического происхождения. Следует заметить, что при гидролизе цемента диссоциируют не только ионы, но и реакционно-нейтральные (инертные) атомы, не способные преодолевать энергетические барьеры, препятствующие образованию кристаллогидратных решеток.

Располагаясь хаотически в жидкой фазе, атомы группируются (скопляются), вклиниваются между ионами и служат как бы барьерами при их взаимодействии, ослабляя этим формирующуюся кристаллогидратную структуру цементного камня.

Под влиянием радиационного давления вместе с жидкой фазой и высокодисперсными частицами цемента к узлу колебаний выносятся отдиссоциированные атомы, связанные между собой и с поверхностью цементных ядер ван-дер-ваальсовыми силами, поэтому в плотном (темном) слое остаются преимущественно комплексы ионов, которые создают высокопрочную кристаллогидратную структуру «klinkерного» камня.

Результаты ультразвукового вибрирования цементного геля и анализ происходящих при этом явлений позволяют сделать окончательный вывод о том, что роль механического воздействия на цементный гель выражается активизацией сил сцепления (взаимодействия) между частицами твердой фазы, необходимых для наиболее полного проявления аккумулированного в цементе химического потенциала. Для достижения этой цели требуются такие параметры вибрирования, при которых возможны избирательная (радиационная) коагуляция частиц цемента и активный ионообменный процесс на стадии окончания индукционного периода формирования кристаллогидратной структуры цементного камня.

В этом отношении прессование цементного геля под значительным нормальным давлением не эквивалентно действию радиационного давления, возникающему при поверхностном ультразвуковом вибрировании. В процессе отжатия жидкости и сближения частиц твердой фазы при прессовании не происходит избирательной коагуляции и отсутствуют направленные ионообменные явления, способствующие формированию бездефектной кристаллогидратной структуры цементного камня.

Ранее было показано, что фракции портландцемента с удельной поверхностью более $13500 \text{ см}^2/\text{г}$ не адсорбируют на своей поверхности воду, поскольку величина заряда, приходящаяся на единицу поверхности, резко убывает с уменьшением массы частиц. Высокодисперсные фракции цемента способствуют, с одной стороны, коагуляционному уплотнению цементного геля, а с другой — снижают прочность цементного камня, как и все минеральные тонкомолотые добавки к портландцементу. Однако из этих двух качественно противоположных процессов превалирует коагуляционное уплотнение цементного геля.

9.3. ВИБРООБРАБОТКА РАЗОГРЕТОЙ БЕТОННОЙ СМЕСИ

Повышение прочности цементного камня как при естественном твердении, так и при пропаривании обуславливается двумя противоположными процессами: упрочнением структуры вследствие «срастания» кристаллогидратов и локальными разрушениями под действием растягивающих напряжений, вызываемых давлением, возникающим при диффузии ионного раствора в направлении «экранизирующей» оболочки. Расклинивающее давление возрастает с увеличением концентрации ионов в жидкой фазе, плотности кристаллогидратных образований и количества контактов между ними, препятствующих дальнейшему упрочнению цементного камня. В связи с этим по мере увеличения степени пересыщения прочность будет возрастать из-за бóльшего числа контактов срастания и уменьшаться с ростом внутреннего напряжения. Такой волнообразный характер изменения прочности цементного камня свидетельствует о существовании при прочих равных условиях такого оптимального пересыщения, которому должна соответствовать наибольшая прочность материала.

По кинетике скорости тепловыделения $V_Q = \varphi(\tau)$ можно судить о наличии продолжительного индукционного периода, равного для сильно концентрированного цементного геля приблизительно 5 ч (с момента затворения), что свидетельствует о большей химической активности цемента при $X \leq 1$ (рис. 9.9). Это явление можно объяснить меньшей толщиной сольватных оболочек вокруг частиц цемента, нежели при $X > 1$, в связи с чем

они быстрее насыщаются продуктами гидратации, интенсифицируется ионообмен, способствующий образованию кристаллогидратных комплексов. Известно, что удельное тепловыделение воды при ее взаимодействии с цементом для относительно слабо концентрированных цементных гелей меньше, чем при малом их водосодержании.

Для ускорения твердения бетона эффективен предварительный разогрев смеси, создающий благоприятные условия для проявления физико-химических превращений и исключая деструктивные процессы, возникающие из-за неодинакового температурного расширения составляющих бетонной смеси.

При нагреве бетонной смеси до определенной температуры снижается вязкость жидкой фазы, увеличивается концентрация активных ионов минералов цемента, что способствует преодолению энергетического барьера, обусловленного наличием двойного электрического слоя,

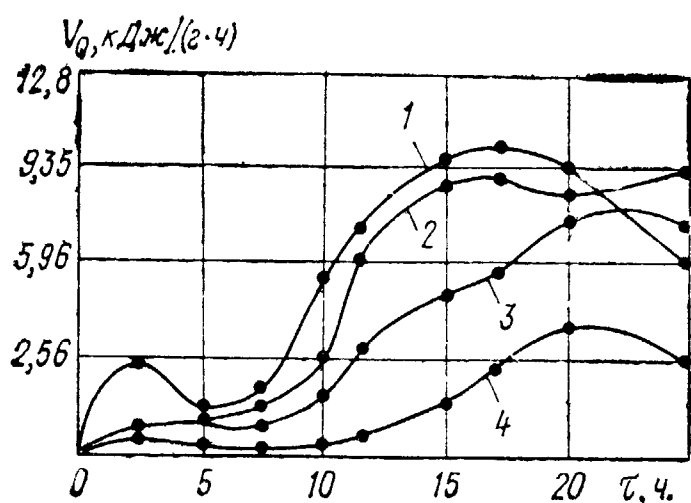


Рис. 9.9. Кинетика тепловыделения твердеющего цементного геля

1, 2, 3 и 4 — при X , равных 0,876; 1; 1,3; 1,6 соответственно

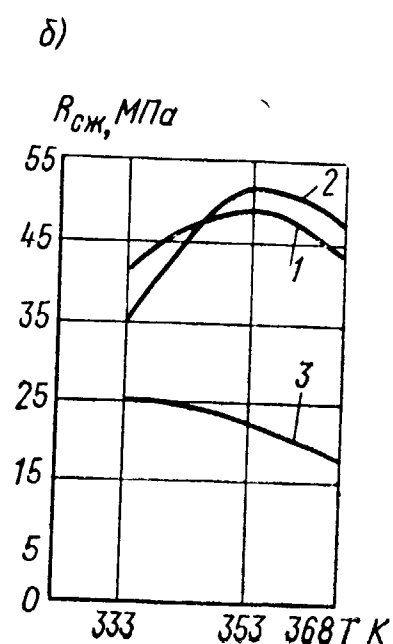
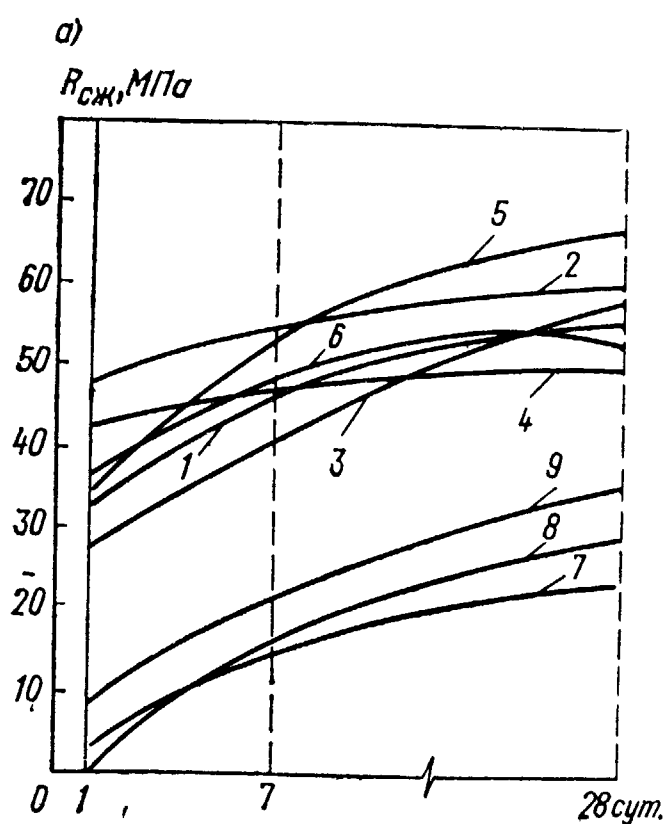


Рис. 9.10. Влияние температуры нагрева при виброуплотнении с $\omega_B = 150$ Гц цементного геля и бетонной смеси

а — прочность цементного камня: 1, 2, 3 — при $X = 0,876$; 4, 5, 6 — при $X = 1$; 7, 8, 9 — при $X = 1,6$. Каждая три кривые соответствуют температурам нагрева 333, 353, 368 К. б — прочность бетона в возрасте 28 сут: 1, 2, 3 — $(B/C)_{нач}$, равные 0,35 ($X = 0,876$); 0,39 ($X = 1$); 0,58 ($X = 1,6$) соответственно

и возрастанию кинетической энергии взаимодействия частиц. Все это вместе взятое способствует сокращению продолжительности индукционного периода и формированию более упорядоченной кристаллогидратной структуры цементного камня. Таким образом, ускоряется процесс структурообразования, а состав продуктов гидратации в интервале температур до 373 К остается практически таким же, как и при нормальных условиях твердения бетона.

Несмотря на принципиальную эффективность применения горячей бетонной смеси, не всегда удается реализовать ее скрытые энергетические свойства, в связи с чем прочность образцов бетона из горячей смеси в ряде случаев оказывается ниже, чем холодноотформованных образцов. Происходит это вследствие недоуплотнения горячей бетонной смеси при вибрировании с частотой 50 Гц, обычно применяемой для формования изделий.

С учетом изменения реологических параметров горячей бетонной смеси, необходима такая частота вынужденных колебаний, при которой могут проявляться обратимые тиксотропные превращения структурно-упрочняющегося цементного геля.

Влияние параметров вибрирования на прочность горячеотформованных образцов цементного камня и бетона на портландцементе М-400 при $K_{н.г}=0,307$ приведено в работе [18]. Смеси разогревали до требуемой температуры, затем укладывали в нагретые металлические формы и уплотняли вибрированием с частотами 150 и 50 Гц в течение 2 мин. После пропаривания при двухчасовом изотермическом прогреве образцы охлаждали в течение 10—12 ч и до испытания на прочность хранили в камере нормального твердения. Результаты экспериментов, приведенные на рис. 9.10, а, показывают, что при $X=0,876$ и 1 (кривые 1—6) в 28-суточном возрасте прочность цементного камня составляет 50—65 МПа, а при $X=1,6$ (кривые 7—9) она не превышает 35 МПа и равна суточной прочности образцов при $X=0,876$ и 1. В этих случаях оптимальной температурой разогрева бетонной смеси является 358 К. Значительное превышение (почти в 2 раза) прочности цементного камня при низких значениях $(B/C)_г$ обуславливается применением разогрева до оптимальной температуры и уплотнения цементного геля высокочастотным вибрированием.

Зависимости прочности бетона в 28-суточном возрасте от температуры разогрева смеси и высокочастотного виброуплотнения приведены на рис. 9.10, б. На каждой кривой, соответствующей $(B/C)_6 = 0,35; 0,39; 0,58$, имеются максимумы, отвечающие определенной температуре разогрева бетонной смеси. При температуре разогрева 353 К и последующем изотермическом выдерживании в пропарочной камере в течение 2 ч при $T = 353$ К образцы бетона, изготовленные из смеси с $B/C = 0,35$ (соответствует $X = 0,876$), набирают проектную марку и даже превышают ее. Полученные данные свидетельствуют об эффективности применения «жестких» разогретых бетонных смесей с допустимо низким водосодержанием и обязательным уплотнением высокочастотным вибрированием. Пластичные смеси при аналогичной обработке определяют значительно меньшую прочность бетона во все сроки твердения.

Эти результаты опровергают сложившуюся точку зрения о большей приемлемости разогретых пластичных бетонных смесей, поскольку их формуемость из-за испарения влаги значительно ухудшается. Между тем в интервале температур разогрева 353—368 К загустевание жесткой бетонной смеси слабо влияет на ее уплотняемость под действием вибрирования с частотами 150—200 Гц.

Для сравнительной оценки показателей прочности образцов бетона горячего формования и традиционного пропаривания можно привести следующие данные. При $(B/C)_6 = 0,39$ ($X = 1$) в возрасте 28 сут естественного твердения прочность образцов при высокочастотном виброуплотнении составляет 42,2 МПа. Пропаривание образцов бетона при 353 К после предварительной выдержки до окончания индукционного периода позволило получить в суточном возрасте прочность бетона порядка 23,3 МПа. Горячее формование при $T = 353$ К и высокочастотное вибрирование способствовало получению в 28-суточном возрасте (при $X = 0,876; 1; 1,3$ и $B/C = 0,35; 0,39$ и $0,47$ соответственно) следующих значений прочности бетона: 53, 52 и 31 МПа. Прочность горячеформованных образцов бетона (при $X = 1$) и уплотненных высокочастотным вибрированием после двухчасовой изотермической выдержки в суточном возрасте равна 28 МПа. В 28-суточном возрасте прочность горячеформованных и уплотненных высокочастотным вибрирова-

нием образцов бетона примерно на 10 МПа превосходит прочность бетона естественного твердения. При горячем формовании изделий время активного теплового воздействия после приготовления бетонной смеси составляет около 2,2 ч, а при пропаривании — 9 ч. Следовательно, полный режим интенсификации процесса твердения в первом случае 12,2 ч, а во втором — 16 ч. Аналогичные результаты получают при горячем формовании и высокочастотном виброуплотнении бетонной смеси на пористых заполнителях.

Традиционные методы интенсификации процесса твердения бетона в принципе малоэффективны по ряду причин. При большом повышении температуры в процессе пропаривания в момент наибольшего экзотермического эффекта в бетонной смеси усугубляется деструкция цементного камня. В условиях нестационарного теплового режима происходит миграция влаги внутрь бетона, нарушающая контакты между зарождающимися новообразованиями вследствие перехода метастабильных фаз в более устойчивое состояние при диффузии влаги внутрь бетона (конденсация пара и т.п.). Это отрицательно влияет на формирующуюся кристаллогидратную структуру цементного камня.

При конвективном или индуктивном воздействии сухого тепла практически трудно устранить высушивание бетона, что естественно должно способствовать приостановлению фазовых превращений и, как следствие этого, значительному недобору прочности бетона вплоть до полного разрушения внутрискруктурных связей цементного камня. Если еще принять во внимание, что интенсификация твердения бетона занимает максимум времени в цикле заводского изготовления изделий, то представляется целесообразным исключить эту технологическую операцию, заменив ее более прогрессивным решением.

В соответствии с приведенными теоретическими представлениями о кинетике гидратационного твердения цементного геля интенсификация этого процесса связана непосредственно с активизацией ионообмена как на стадии завершения индукционного периода, так и при формировании и упрочнении кристаллогидратной структуры цементного камня.

Для указанной цели целесообразен метод, в котором объединены механическая и тепловая активизация ионо-

обмена в цементном геле при последующем его уплотнении в процессе формирования бетонной смеси высокочастотным вибрированием. Интенсификация процесса упрочнения бетона путем комплексного воздействия акустического поля с частотой 10—16 кГц и повышенной температуры названа термоакустической активизацией [118]. Приготавливать бетонную смесь по такому методу можно двумя способами: 1) предварительно обработать цементный гель в аэрогидродинамическом активизаторе, а затем перемешать его с заполнителями и перед укладкой разогреть бетонную смесь до 333—368 К; 2) обработать цементный гель указанным способом непосредственно в разогретой бетонной смеси при ее перемешивании в смесителе принудительного действия с вмонтированными в нем акустическими излучателями [1].

При раздельном приготовлении бетонной смеси (по первому способу) цемент и воду подают в шнековый смеситель, затем цементный гель сливают в активизатор, прикрепленный снизу смесителя, и подвергают воздействию акустических колебаний. Обработанный цементный гель отводится в бетоносмеситель, куда загружают отдозированные заполнители. Эффективность активизации ионообмена в акустическом поле при прочих равных условиях определяется акустическим давлением в рабочей среде, удельным объемом цементного геля на один излучатель и продолжительностью обработки.

Под влиянием колебательных импульсов, возникающих в рабочей воздушной среде, происходит турбулентное перемешивание цемента с водой. Такой процесс сопровождается периодически возникающими при частоте 10—16 кГц кавитационными явлениями в связи с концентрацией воздушных пузырьков вблизи частиц твердой фазы. Турбулентное перемешивание и кавитационный эффект вызывают расчленение цементных агрегатов, деаэрацию поверхности частиц, более полное их оводнение и интенсифицируют ионообменные процессы. В нагретом состоянии эти явления в цементном геле протекают активнее, в связи с чем возрастает количество взаимодействующих ионов, способных образовывать кристаллогидратные системы.

Конечная прочность цементного камня зависит от количества воды затворения, которое назначают с учетом водопоглощения зерен заполнителя, поэтому $(B/C)_г$ обычно превышает 1,65 $K_{н.г.}$ В процессе перемешивания

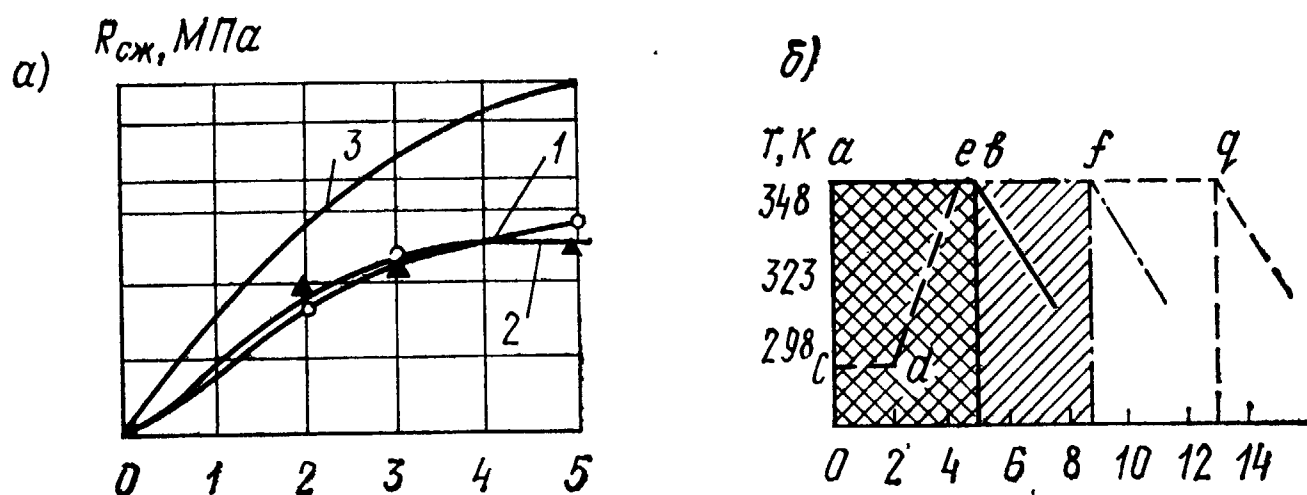


Рис. 9.11. Влияние способов приготовления и тепловой обработки на прочность бетона

a — кривые изменения прочности бетона; 1 и 2 — прирост прочности неактивированного «холодного» и «горячего» бетона; 3 — то же, на активированном цементном геле; b — график тепловой обработки неактивированного «холодного» ($cdeq$) «горячего» (af) и активированного «горячего» (ab) бетона

заполнитель отсасывает избыток воды, и в цементном геле восстанавливается связная структура.

При исследовании эффективности термоакустической активизации объектом служил бетон следующего состава: портландцемент марки 500 с расходом 370 кг/м^3 , песок кварцевый 770 кг/м^3 , щебень гранитный крупностью 5—10 мм — 1100 кг/м^3 , $(B/C)_6 = 0,45$ [118]. Изготовлены были три серии бетонных образцов-кубов с ребром 10 см: на активированном цементе с предварительным разогревом бетонной смеси, без активизации цемента как с предварительным разогревом, так и без него.

Экспериментальная зависимость прочности бетона в суточном возрасте от продолжительности изотермического прогрева показывает (рис. 9.11, a), что прирост прочности образцов бетона «холодного» и «горячего» без активизации при уплотнении вибрированием с частотой 50 Гц одинаков. Сочетание активизации с предварительным разогревом значительно повышает прочность бетона, и после пятичасового изотермического прогрева она в 1,7 раза превышает прочность «холодного» и «разогретого» бетона на неактивированном цементе. Термоакустическая активизация и двухчасовой изотермический прогрев бетона способствуют набору 50%, а пятичасовой прогрев — 70% заданной прочности бетона.

Прирост прочности бетона на разогретой и активированной смеси сохраняется и в 28-суточном возрасте (табл. 9.1). При последующем, пятичасовом изотермическом прогреве относительная прочность бетона $R_{28}^{\text{оп}}$:

ТАБЛИЦА 9.1. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ БЕТОНА

Способ приготовления бетона	Продолжительность изотермического прогрева, ч	Абсолютная прочность бетона $R_{28}^{оп}$, МПа	Отношение $R_{28}^{оп}$ к R_{28}
Без активизации цемента и предварительного разогрева смеси	2	23,8	0,80
	2	24,3	0,81
	5	25,5	0,85
Без активизации цемента с предварительным разогревом смеси	2	24,2	0,81
	3	24,8	0,83
	5	28,1	0,94
С активизацией цемента и предварительным разогревом смеси	2	31,3	1,05
	3	35,7	1,19
	5	45,7	1,53
Без активизации цемента естественного твердения	—	30	1

: R_{28} (где R_{28} — прочность образцов естественного твердения) превосходит в 1,5 раза прочность бетона естественного твердения (принята за единицу) и в 1,8 раза — месячную прочность обычного пропаренного бетона.

Термоакустическая активизация позволяет снизить расход цемента при заданной прочности бетона или же при требуемой прочности и неизменном расходе цемента сократить в 2 раза цикл тепловой обработки бетона без снижения его отпускной прочности. Если полный цикл для обычного пропаренного бетона составляет около 12,5 ч (рис. 9.1, б, кривая *cdeg*), то термоактивизация уменьшает продолжительность тепловой обработки до 5 ч (отрезок *ab*) и устраняет необходимость в предварительной выдержке и постепенном подъеме температуры. При горячем формовании без активизации цикл тепловой обработки длится 8,5 ч (отрезок *af*). Эти результаты иллюстрируют очевидное преимущество термоакустической технологии перед традиционными способами интенсификации процессов твердения бетона, включая и предварительный разогрев бетонной смеси.

В указанных экспериментах бетонная смесь была пластичной, а уплотняли ее при изготовлении образцов вибрированием с частотой 50 Гц. В случае применения жесткой бетонной смеси и высокочастотного виброуплот-

нения термоакустически обработанного цементного геля суммарный эффект должен существенно повыситься. Можно предполагать, что отношение $R_{28}^{оп} : R_{28}$ возрастет до 2,5 раз, а после термоакустической активизации и 2 ч изотермического прогрева прочность бетона составит 70—80% его марки. Если определять отпускную прочность бетона по ее абсолютной величине, можно вовсе отказаться от изотермического прогрева и заменить пропаривание или другой вид теплового воздействия кратковременным дозреванием разогретого бетона в условиях термостатирования.

При термоакустической активизации можно использовать технические преимущества повторного высокочастотного вибрирования на стадии окончания индукционного периода формирования структуры цементного камня, поскольку при комплексной интенсификации ионообменных процессов продолжительность этого периода существенно сокращается.

Подтверждением эффективности одновременного механического и теплового воздействия на бетонную смесь может служить технология *UNIBET* [101].

9.4. УЛУЧШЕНИЕ СТРУКТУРЫ БЕТОНА ПОЛИМЕРАМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Механизм образования полимерцементных композиций чрезвычайно сложен и изучен недостаточно. Установлено, что термопласты и эластомеры, применяющиеся в виде водных эмульсий, замедляют процесс структурообразования минеральных вяжущих веществ. Их действие аналогично действию поверхностно-активных добавок гидрофильного типа. Адсорбируясь на поверхности цементных частиц, они образуют пленки, превращающиеся при отверждении в прочную, непроницаемую для воды оболочку. Гидратация цемента в этих условиях сначала замедляется и затем со временем прекращается. Поэтому степень гидратации вяжущих с применением термопластов и эластомеров не является определяющим условием упрочнения бетона, поскольку его физико-механические свойства в указанном случае обуславливаются высокой связующей способностью полимера.

Водорастворимые смолы при введении в цементы действуют иначе, чем водные эмульсии термопластов и эластопластов, и могут значительно изменять структуру и свойства цементного камня. Для иллюстрации этого рассмотрим влияние водорастворимых смол на структурообразование полимерцементного камня по изменению физико-механических свойств [19].

В экспериментах применяли водорастворимую эпоксисаминную смолу Э-89 (ТУ № 30-12522-63), эпоксидную смолу ДЭГ-1 (СТУ № 30-14339-65) и низкоалюминатный портландцемент активностью 54 МПа с плотностью соответственно 3,1 и 2,55 г/см³, а с удельной поверхностью $S_y = 3200$ см²/г и $K_{н.г} = 0,255$.

Уже через сутки в полимерцементном камне на смоле Э-89 количество связанной воды превышало ее содержание в цементном камне при нормально-влажностных и воздушных условиях твердения. Для полимерцементного камня на смоле ДЭГ-1 эта характеристика значительно ниже и она уменьшается по мере возрастания содержания полимера. Вместе с тем количество связанной воды в полимерцементном камне на смоле ДЭГ-1 интенсивно возрастает и уже к 28-м суткам оно равно ее содержанию в контрольных образцах и даже превышает его. Абсолютное количество связанной воды во всех случаях при твердении в нормально-влажностных условиях выше, чем в воздушно-сухих.

По аналогичной зависимости изменяется плотность: у полимерцементного камня на смоле Э-89 она уже через сутки после затворения меньше, чем у цементного камня. Смола ДЭГ-1 способствует увеличению плотности в начальный период твердения, однако к 28-м суткам она становится меньше, чем у контрольных образцов.

Закономерность изменения плотности и связанной воды подтверждает точку зрения о том, что фазовые превращения при твердении полимерцементного камня могут быть изучены по их изменению, так как при добавке полимера в таких незначительных дозах (1—2%) плотность полимерцементного камня изменяется вследствие качественного его воздействия на кинетику гидратации цемента. Любая добавка к цементу может действовать как ускоритель твердения, если она образует нерастворимое соединение с известью, выделяющейся при гидролизе цемента. Появление новых фаз вызывает

уплотнение цементного камня, а образование нерастворимых соединений будет способствовать связыванию извести и этим форсировать дальнейший ход гидролиза минералов цемента, т. е. ускорять гидратацию. Эти представления подтверждаются результатами проведенных опытов, из которых следует, что, например, смола Э-89 выполняет функцию катализатора при гидратации цемента.

В условиях щелочной среды цементного камня эпоксидная смола ДЭГ-1 взаимодействует с полиэтиленполиамином, образуя твердый нерастворимый полимерный продукт внутри цементного камня. Структурообразование в начальный период несколько замедляется. По мере конденсации полимерной составляющей выделяющаяся вода способствует более полной гидратации негидратированных частиц цемента, и происходящее при этом отверждение полимера увеличивает прочность полимерцементного камня.

При использовании смолы ДЭГ-1 плотность новообразований возрастает, в связи с чем пористость полимерцементного камня со временем уменьшается. Смола Э-89, обладая некоторым воздухововлекающим свойством, увеличивает при виброуплотнении общую пористость цементного камня.

В отличие от цементного камня, прочность которого с увеличением удельной поверхности S_y от 2000 до 6000 см²/г возрастает, а затем резко снижается, достигая ничтожной величины, прочность полимерцементного камня при оптимальном содержании водорастворимой смолы, наоборот, непрерывно возрастает вместе с увеличением дисперсности цемента. Из рис. 9.12, а следует, что при $П/Ц$ в пределах от 0 до 0,02 прочность образцов растет с увеличением S_y до 6000 см²/г, а затем наблюдается тенденция к ее снижению (кривые 1, 1' и 2, 2'). При $П/Ц > 0,02$ изменение прочности характеризуется неуклонным возрастанием ее с увеличением удельной поверхности цемента (кривые 3, 3' и 4, 4'). Контрольные образцы с удельной поверхностью цемента 2000 см²/г твердели очень медленно и в возрасте 7 сут воздушно-сухого хранения прочность их была в 11 раз ниже прочности образцов с $S_y = 6000$ см²/г, а в те же сроки при нормально-влажностном режиме твердения — в 8 раз. Полимерцементные образцы при $П/Ц = 0,02$ в возрасте 7 сут показали прочность соответственно в 6 и

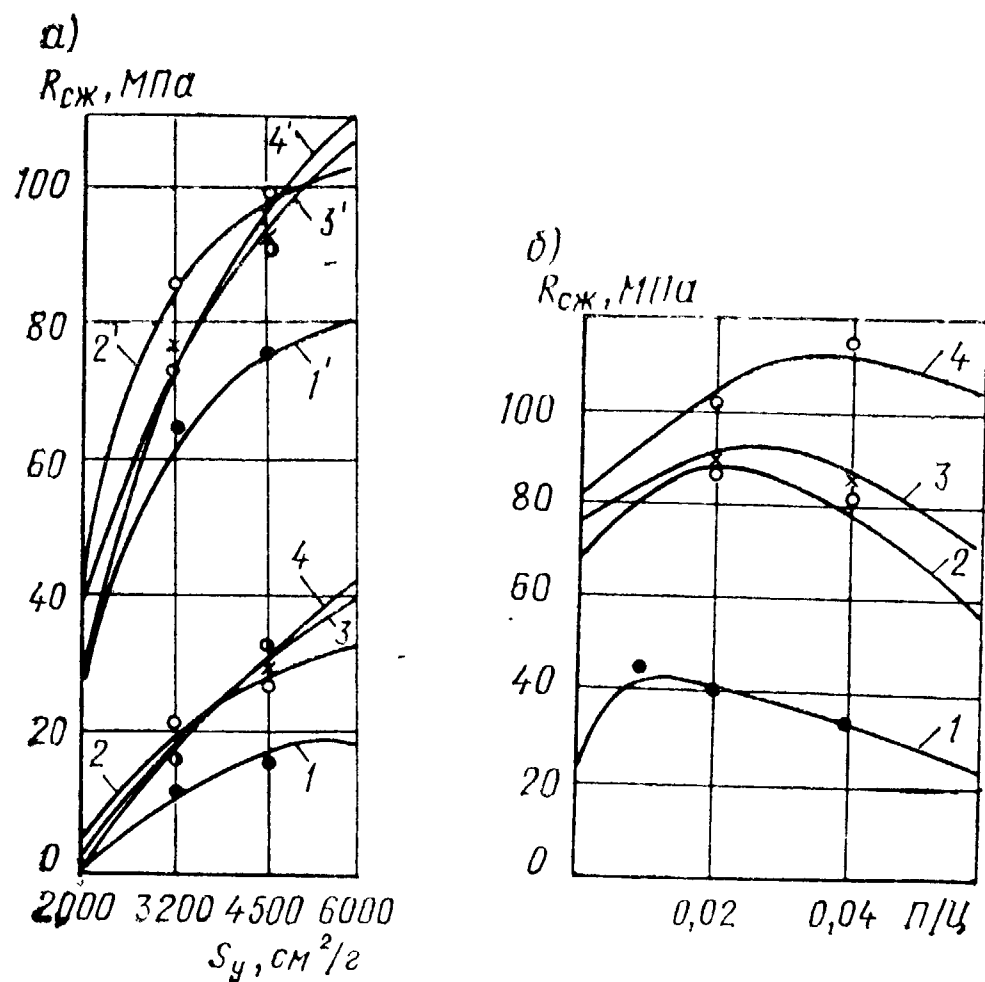


Рис. 9.12. Зависимость прочности полимерцементного камня от удельной поверхности и соотношения $П/Ц$

а: 1, 2, 3 и 4 — в суточном возрасте и 1', 2', 3', 4' — в 28-суточном возрасте при значениях $П/Ц$, равных 0; 0,02; 0,04 и 0,06 соответственно; б: 1, 2, 3, 4 — при удельной поверхности цемента 2000; 3200; 4500, 6000 см²/г

5 раз меньшую. Косвенным подтверждением сказанному может служить изменение оптимального полимерцементного отношения от 0,01 до 0,05 по мере увеличения удельной поверхности цемента (рис. 9.12, б). Об этом также свидетельствует увеличение прочности цементного камня при удельной поверхности цемента от 4500 до 6000 см²/г в зависимости от $П/Ц$. При $П/Ц=0$ разница в прочности составляет 5 МПа, а при $П/Ц=0,04$ — 26 МПа.

Анализируя приведенные данные, можно заключить, что полимер повышает физико-механические свойства цементного камня, оказывая уплотняющее и упрочняющее действие при формировании кристаллизационной структуры цементного камня, способствуя образованию новых нерастворимых фаз. Введение полимера в цементы с удельной поверхностью более 6000 см²/г позволяет значительно повысить прочность цементного камня.

Из приведенного следует, что кинетика процесса кристаллообразования из перенасыщенного ионного раствора и свойства продуктов кристаллизации определяются не только минералогическим составом, дисперсностью и формой частиц вещества, но и в большой степени содержанием примесей (химических добавок).

В зависимости от химического состава и концентрации примеси, температуры среды и других внешних

факторов примеси могут различно влиять на химическую активность вещества. Примеси могут внедряться в кристаллическую решетку исходного вещества, адсорбироваться на внутренней и внешней поверхности кристаллов и находиться в кристаллическом продукте в виде самостоятельных кристаллов, т. е. образовывать с данным веществом механическую смесь. В первых двух случаях примесь способна изменить физико-химические свойства исходных веществ, а в третьем — физико-механические свойства продуктов кристаллизации.

Отсюда следует, что примеси интенсифицируют ионообменные процессы и поэтому их можно успешно применять в технологии бетона. Однако в этой связи важно рассмотреть некоторые теоретические вопросы, играющие определяющую роль при модификации бетона комплексными химическими добавками.

В составы ряда модификаторов свойств бетона входят несколько химических веществ, а именно: в определенной композиции водорастворимые смолы или их производные, соли щелочноземельных металлов — электролиты и другие химические соединения, каждый из которых вносит свой вклад на различных стадиях формирования структуры цементного камня. Наиболее эффективны из них такие, которые способны соответствующим образом влиять на реакционную способность твердой и жидкой фаз и физико-механические свойства кристаллогидратной структуры цементного камня.

Действие универсальных модификаторов должно выражаться в вытеснении адсорбированного на частицах цемента воздуха для более полной их гидратации, кратковременном экранировании сил притяжения и отталкивания, способствующем значительной пластификации цементного геля, и в ускорении процесса формирования кристаллогидратных образований с преобладанием ионных связей между ними. Вместе с этим интенсификация ионообменного процесса не должна вызвать ощутимого изменения продолжительности индукционного периода, т. е. начала схватывания цементного геля.

Согласно исследованиям [30, 54, 106, 145], применяемые в технологии бетона модификаторы оказывают сильное пластифицирующее действие (суперпластификаторы), ускоряют процесс твердения и повышают прочность бетона на 25—30%. Кроме указанного бетона, модифицированные комплексными добавками, характери-

зуются высокой эксплуатационной стойкостью в различных средах.

Как уже говорилось, плотность и вязкость воды существенно влияют на формирование коагуляционной структуры цементного геля, скорость диссоциации минералов цемента и последующее образование кристаллогидратной структуры цементного камня. Возникновение процессов, способствующих трансформации вязкопластической системы в состояние твердого тела, зависит от строения двойного электрического слоя частиц, которое определяется природой входящих в них ионов и степенью сжатия диффузного слоя. Состав ионов может быть изменен с введением в цементный гель вместе с водой электролитов, вызывающих обмен ионов.

Введение химической добавки соответствующего состава может существенно повысить ξ -потенциал и диэлектрическую постоянную среды. В результате этого на границе сольватной оболочки и окружающей частицы жидкой фазы силы отталкивания будут значительно превышать силы притяжения; предельное напряжение сдвига и вязкость цементного геля намного уменьшатся, т. е. проявится пластифицирующее действие химической добавки.

Если в воде содержатся большие однозарядные ионы — K^+ , J^- , Cl^- и др., то вблизи них молекулы воды становятся более подвижными, чем в чистой воде. В связи с нарушением ионами структуры воды снижается ее вязкость и возрастает потенциальная энергия молекул воды (отрицательная гидратация).

Химические добавки, такие, как KCl , NH_4Cl , KNO_3 , NH_4NO_3 и KJ , в которых содержатся ионы с отрицательной гидратацией, снижают вязкость воды. В результате экранирования сил притяжения и отталкивания и снижения вязкости воды на поверхности цементных частиц образуются тонкие сольватные оболочки (практически адсорбционный слой) со значительно меньшей плотностью воды, чем при обычной гидратации твердой фазы. Вместе с этим облегчается сближение частиц под влиянием нормального давления, сопутствующего уплотнению цементного геля. Такие явления придают твердой фазе свойства гидрофобных коллоидов, снижают ее адсорбционную способность и резко повышают растворяющую функцию воды, ускоряющую диссоциацию минералов цемента на ионы.

По мере активизации ионного обмена энергетический барьер исчезает, когда вследствие сжатия диффузного слоя ионов радиус действия сил отталкивания сокращается по сравнению с радиусом ван-дер-ваальсовых сил притяжения. В этом случае наступает коагуляция частиц, т. е. нарушается прежняя устойчивость системы. Описанный механизм взаимодействия частиц цемента с водой, содержащей ионы ряда химически активных соединений, может способствовать существенному ускорению индукционного периода — сроков схватывания цементного геля и процесса образования кристаллогидратных комплексов, обуславливающих его превращение в камневидное состояние, поэтому при введении комплексной химической добавки универсального действия необходимо предусмотреть в ее составе вещества для регулирования начального срока схватывания цементного геля.

Максимальное снижение адсорбционной способности цемента лимитируется значением $X=0,63$, что соответствует количеству «химически» связанной воды. При $X<0,63$ и плотной упаковке частиц твердой фазы в коагуляционной структуре цементного геля процесс гидратационного твердения будет сопровождаться расклинивающим давлением образующихся кристаллогидратов. Вследствие минимального содержания воды в цементном геле взаимодействие между кристаллогидратами определится преимущественно ион-ионными связями.

Поскольку действие введенной комплексной химической добавки проявляется не только в формировании типа межструктурных связей, но и в ускорении процесса их образования, то оно должно определенным образом сказаться на кинетике прироста прочности цементного камня. Можно предполагать, что максимальная прочность цементного камня будет достигаться в короткие сроки, например в 7 и 28 суток без ощутимого его прироста в более отдаленные сроки. Таким образом, с введением в бетонную смесь комплексной химической добавки, синтезированной из соответствующих компонентов, можно будет при низких значениях $(B/C)_r$ полностью отказаться от энергоемкой тепловой обработки и получать бетоны естественного твердения прочностью до 60 МПа в течение 24 ч и до 150 МПа в возрасте до 28 сут.

С другой стороны, при относительно высоком водосодержании действие добавки может быть реализовано в

результате ускоренной тепловой обработки бетона марок М200—300. В этом случае станет возможным использовать сильное пластифицирующее действие добавки.

Применение комплексных добавок не исключает необходимости в надлежащем уплотнении бетонной смеси. В связи с экранированием поверхностно-активных сил (пластификацией) на определенной стадии образования коагуляционной структуры цементного геля сближение частиц твердой фазы значительно облегчается при механических воздействиях на бетонную смесь. Этим предпрещается возможность получения высокопрочных быстротвердеющих бетонов из смесей с предельно низким водосодержанием и оптимальными расходами цемента посредством вибрирования, виброцентрифугирования, вибропрессования. В таких случаях при правильно подобранных составах бетона изделия следует также изготавливать в два приема: в начале надо придать бетонной смеси заданную форму, т. е. отформовать изделие, и затем уплотнить бетонную смесь. Поскольку сжимаемым является цементный гель, то и его можно уплотнить в результате перераспределения жидкой фазы в процессе дезагрегации цементных флокул.

Здесь уместно отметить, что для уплотнения модифицированной бетонной смеси способы, вызывающие отжатие жидкой фазы, не рациональны, так как вместе с водой выносятся до 40% введенной добавки, в связи с чем эффективность ее значительно снижается.

Исследования по синтезу эффективных химических добавок и технологии их применения должны будут, по нашему мнению, играть большую роль в научно-техническом прогрессе в области бетоноведения.

Глава 10
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
СПОСОБОВ УПЛОТНЕНИЯ
БЕТОННОЙ СМЕСИ
С ОТЖАТИЕМ ВОДЫ

**10.1. ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ,
ВРЕМЕНИ ПРИЛОЖЕНИЯ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ
ДЕЙСТВИЯ ПРЕССУЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ
НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Для уплотнения бетонной смеси под давлением необходимо, чтобы произошла равномерная компрессия цементного геля, обусловленная отжатием жидкой фазы. Такой процесс можно организовать, если предварительно придать бетонной смеси заданную форму и обеспечить равномерную передачу на нее нормального давления, поэтому прессованию должно предшествовать виброформование бетонной смеси и виброуплотнение цементного геля, заключенного между зернами заполнителя.

Вибрирование должно предшествовать прессованию, поскольку при их совмещении во времени упрочняющиеся под давлением структурные связи препятствуют возбуждению собственных колебаний частиц твердой фазы и сводят на нет эффект вибрации. Первое достигается интенсивным встряхиванием или вибрированием с частотой 50 Гц, а второе — высокочастотным вибрационным воздействием.

Цементный гель является трехфазной системой, содержащей твердую, жидкую и газообразную фазы. При сближении частиц цемента силы взаимодействия между ними возрастают и одновременно активнее проявляются силы отталкивания. Преодоление энергетического барьера при компрессии цементного геля сопровождается адиабатическим сжатием газообразной фазы, т. е. накоплением внутренней потенциальной энергии, пропорциональной квадрату приложенного давления.

Если сразу же после прессования снять внешнее давление, тогда через некоторый промежуток времени остаточная объемная деформация уменьшится из-за упругого последействия и структура цементного геля несколько разуплотнится. Чем меньше воды затвердения, тем значи-

тельное сказывается отрицательное влияние упругого последствия на плотность и прочность запрессованного цементного камня. Образующиеся в этом случае достаточно прочные внутренние связи окажутся в состоянии воспринимать противодействие сил отталкивания.

Положительное влияние продолжительной выдержки прессующего давления определяется еще и тем, что в процессе твердения цементного геля локализуются деструктивные явления от деформации усадки и возрастает уплотняющее действие «ползучести». В этих условиях индукционный период формирования структуры цементного камня будет сопровождаться накоплением обратимой потенциальной энергии. Вызываемые ею внутренние объемные деформации создадут в структуре цементного камня своего рода предварительное напряженное состояние сжатия, способствующее увеличению его прочности.

Для полной реализации процесса гидратационного твердения важно, чтобы подготовительная стадия сопровождалась интенсивным ионообменным процессом с вовлечением в него всей твердой фазы. Весьма эффективно в этом отношении высокочастотное вибрирование. Надо полагать, что при сочетании в определенной последовательности высокочастотного виброуплотнения и прессования на стадии окончания индукционного периода при оптимальной выдержке цементного геля под давлением можно значительно повысить физико-механические свойства цементного камня (бетона).

В наших опытах чтобы установить время приложения прессующего давления, образцы цементного геля нормальной густоты предварительно виброуплотняли при частоте 150 Гц и амплитуде 0,2 мм в течение 2 мин, затем прессовали под давлением 100 МПа спустя 20 мин и через каждый час в течение 7 ч с момента затворения цемента водой. Как следует из рис. 10.1 (кривая 1), значения $(B/C)_{ост}$ плавно возрастают до точки B , расположенной в промежутке между началом и концом схватывания по Вика. Далее кривая делает скачок вверх и после конца схватывания она становится резко пологой, т. е. процесс связывания воды замедляется. Точка B , в которой кривая изменяет очертание, соответствует окончанию индукционного периода или начальной стадии формирования кристаллогидратной структуры с присутствующими ей обратимыми связями.

Рис. 10.1. Влияние времени приложения прессующего давления на $(B/C)_{\text{ост}}^r$ (1) и прочность цементного камня (2)

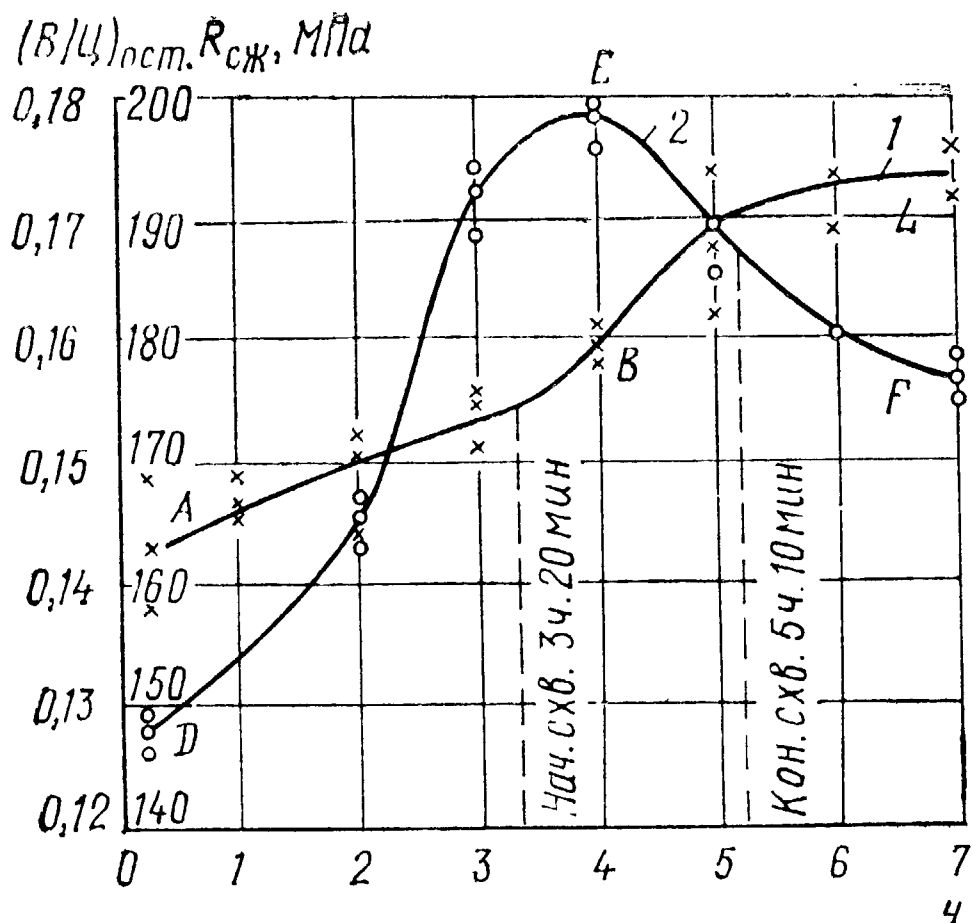
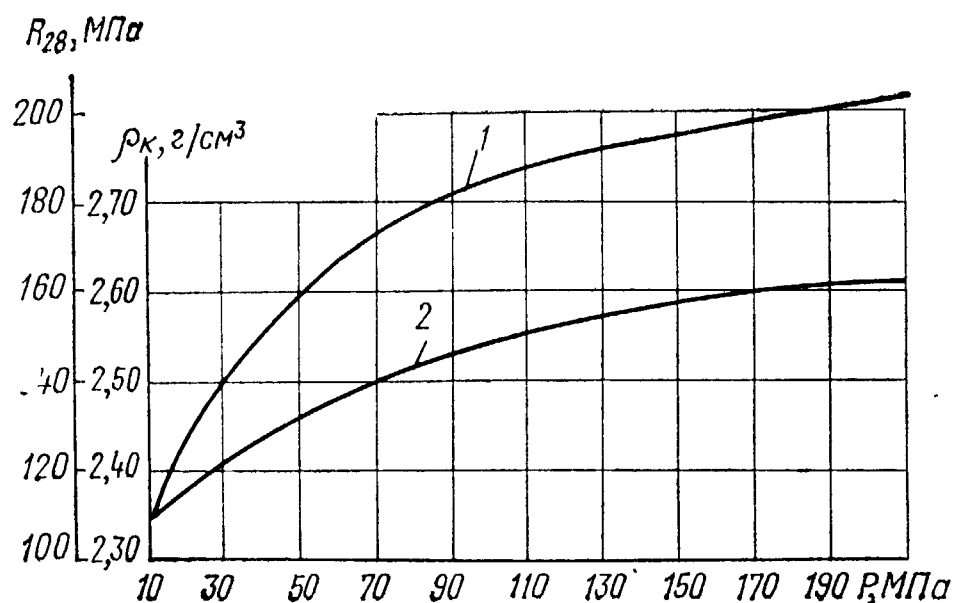


Рис. 10.2. Зависимость прочности (1) и объемной массы (2) цементного камня от прессующего давления



При определении значений $(B/C)_{\text{ост}}$ в те же промежутки времени запрессовывали образцы цементного геля и после 28-суточного твердения их в воде испытывали на прочность при сжатии. Кривая 2, выражающая изменение прочности вибропрессованного цементного камня в зависимости от времени приложения нормального давления состоит из двух характерных ветвей: восходящей до точки E и нисходящей до точки F . Максимальная прочность совпадает со временем окончания индукционного периода и по величине приближается к прочности цементного «клинкера», равной примерно 200 МПа*. При приложении прессующей нагрузки в стадии форми-

* Исследования выполнены под руководством автора книги И. Е. Платоновым в ИСиА Госстроя БССР.

рования кристаллогидратных образований (в конце схватывания) прочность цементного камня резко снижается примерно до 176 МПа. В этой связи следует отметить, что уже в семичасовом возрасте в упрочняющемся цементном геле все еще превалируют необратимые межструктурные связи, придающие большую прочность вибропрессованному цементному камню.

В большинстве опубликованных работ предварительное уплотнение образцов геля осуществляли вибрированием с частотой до 50 Гц и затем прессовали без предварительной выдержки, необходимой для завершения подготовительной стадии процесса гидратации. Это обстоятельство явилось причиной преждевременного обезвоживания цементного геля и значительного, вследствие этого, снижения прочности цементного камня при высоких прессующих давлениях.

Установленное оптимальное время прессования, способствующее более полному проявлению ионообменного процесса, в сочетании с высокочастотным вибрированием изменяет характер твердения и прочность цементного камня при высоких прессующих давлениях. Для выяснения этого вопроса была выполнена серия опытов при диапазоне прессующих давлений от 10 до 200 МПа и выдержке образцов из цементного геля под давлением в течение 15 мин. Прессование осуществляли после высокочастотного ($\omega_B = 150$ Гц) виброуплотнения в момент времени, соответствующий окончанию индукционного периода.

Результаты экспериментов, приведенные на рис. 10.2, достаточно убедительно иллюстрируют оптимальные условия применения высоких давлений, при которых не происходит спада прочности цементного камня. Если при виброуплотнении с частотой 50 Гц и прессовании под давлением $P = 50$ МПа сразу же после затворения цемента водой начинается спад прочности цементного камня, то в результате высокочастотного вибрационного воздействия и прессования при окончании индукционного периода прочность цементного камня неуклонно возрастает.

Наиболее интенсивный рост прочности цементного камня происходит до прессующего давления 100 МПа, в связи с чем можно предполагать, что при этом давлении преодолевается сопротивление сил отталкивания в цементном геле. Этот вывод корреспондируется с расчетными данными, согласно которым [98] при крупности

ТАБЛИЦА 10.1. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ ОБРАЗЦОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 30 МПа НА ОБЪЕМНУЮ МАССУ И ПРОЧНОСТЬ ВИБРОПРЕССОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Время выдержки образцов под давлением, ч	Объемная масса, г/см ³		Прочность цементного камня R_{28} , МПа	Относительное изменение прочности, %
	при расплубке образца	в возрасте 28 сут		
0,4	2,43	2,46	137,1	80
1	2,45	2,48	149	87
2	2,46	2,50	154	90
3	2,47	2,51	167	97
4	2,48	2,51	172,5	100
24	2,48	2,51	172,2	100
48	2,48	2,51	172,4	100

частиц твердой фазы порядка 10^{-7} см и $t=293$ К силы отталкивания, препятствующие ближней коагуляции, преодолеваются при давлении 85 МПа.

Фактор, активно влияющий на прочность вибропрессованного цементного камня, — продолжительность выдержки цементного геля под давлением. В принципе можно предвидеть, что с увеличением времени выдержки объемная масса и прочность вибропрессованного цементного камня должны увеличиваться. Наибольшее изменение этих характеристик может быть получено при определенных сочетаниях прессующего давления и времени его выдержки. По существу, эта задача со многими неизвестными и решить ее трудно.

Экспериментальные исследования были выполнены по следующей методике. Образцы из цементного геля размером $3 \times 3 \times 3$ см выдерживали под давлением 30 МПа в течение 15 мин 1, 2, 3, 4, 24 и 48 ч, заведомо достаточном для упрочнения его структуры в такой степени, чтобы она воспринимала внутреннее противодействие. Цементный гель уплотняли выбрированием с частотой 150 Гц; прессование производили при окончании индукционного периода. В каждой серии опытов определяли объемную массу при расплубке образцов и перед их испытанием на сжатие после 28 сут водного твердения.

Как следует из табл. 10.1, выдержка под давлением более 4 ч не приводит к заметному увеличению прочности и объемной массы вибропрессованного цементного

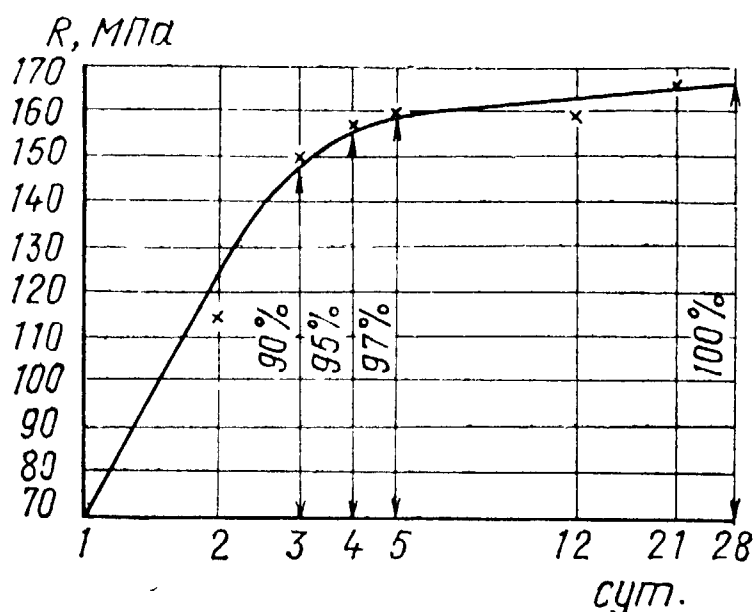


Рис. 10.3. Кинетика прочности вибропрессованного цементного камня

камня. Кратковременная выдержка под давлением в течение 15 мин явно недостаточна, так как недобор прочности по сравнению с 4-часовой выдержкой составляет около 20%. В этом случае после снятия прессующего давления проявляется упругое последствие, способствующее увеличению объема образца и снижению его прочности.

Из анализа табличных данных также следует, что оптимальным временем выдержки образцов цементного геля под давлением является 3 ч, при котором прочность цементного камня соответствует около 97% прочности вибропрессованных образцов, выдержанных под давлением в течение 4 ч.

Оптимальная продолжительность выдержки образцов под давлением 30 МПа в течение 3 ч относится к данным условиям опытов. С изменением прессующего давления время выдержки будет несколько отличаться от указанной величины и в каждом конкретном случае его следует уточнять экспериментально.

Кинетику прироста прочности вибропрессованного цементного камня можно проследить по экспериментальной кривой на рис. 10.3. Исследования проводили на образцах размером $3 \times 3 \times 3$ см, уплотненных высокочастотным вибрированием ($\omega_B = 150$ Гц, $a_B = 0,22$ мм) и прессующим давлением 30 МПа при окончании индукционного периода формирования кристаллогидратной структуры цементного камня. Наиболее интенсивное твердение цементного геля происходит в первые пять суток. К этому времени образцы имеют такую же прочность, как в 28-суточном возрасте. Объемная масса также достигает максимальной величины — $2,52$ г/см³ и за срок от 5 до 28 сут не изменяется.

Эти эксперименты еще раз подтверждают возможность интенсифицировать гидратационное твердение на стадии наиболее активного проявления ионообменных

процессов. В этом отношении весьма эффективно комплексное воздействие на цементный гель для преодоления сил отталкивания, препятствующих возникновению ближней коагуляции в насыщенном ионами растворе.

10.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВИБРОПРЕССОВАНИЯ БЕТОННОЙ СМЕСИ

Физико-механические свойства вибропрессованного бетона зависят от объемного содержания и плотности структуры цементного камня, состава, крупности и прочности зерен заполнителя [146], поэтому в каждом конкретном случае прессующее давление нужно подбирать таким образом, чтобы между зернами заполнителя не возникали непосредственные контакты, приводящие к их раздроблению снижению прочности бетона. С другой стороны, в целях максимального использования эффекта от вибропрессования необходимо оптимальное соответствие между прочностью и деформативностью цементного камня и зерен заполнителя. При прочности цементного камня, превосходящей прочность заполнителей, несущая способность бетона может уменьшаться от преждевременного раскалывания зерен заполнителя.

Для уплотнения бетонной смеси вибропрессованием без разрушения зерен заполнителя необходимо, чтобы цементный гель занимал больший объем, чем это требуется для обычного бетона плотной структуры. Изменение объема цементного геля зависит от оптимальной пустотности смеси заполнителей, их суммарной поверхности, механических и деформативных свойств, а также от прессующего давления.

Объем цементного геля в бетонной смеси может быть выражен следующим образом [4]:

$$V_{\Gamma} = \frac{m_{\text{см}} + 0,000013S_{\text{см}}}{1 + 0,000013S_{\text{см}}} (1 + \delta_x). \quad (10.1)$$

Подставляя в формулу (10.1) вместо δ_x зависимость (3.28б), получим

$$V_{\Gamma} = \frac{m_{\text{см}} + 0,000013S_{\text{см}}}{1 + 0,000013S_{\text{см}}} \left\{ 1 + \frac{\varepsilon_{\Gamma \cdot \text{н}} - 0,133}{1 + \varepsilon_{\Gamma \text{н}}} \left[1 - \left(\frac{P_0}{P + P_0} \right)^{0,18} \right] \right\}. \quad (10.2)$$

При помощи формулы (10.2) можно определить расход цемента на 1 м³ вибропрессованного бетона:

$$Ц = \frac{\frac{m_{см} + 0,000013S_{см}}{1 + 0,000013S_{см}} \left\{ 1 + \frac{\epsilon_{гн} - 0,133}{1 + \epsilon_{гн}} \left[1 - \left(\frac{P}{P + P_0} \right)^{0,18} \right] \right\}}{\frac{1}{\rho_{и}} + 0,604K_{н.г.}} \quad (10.3)$$

Выражение (10.3) показывает, что избыточный объем цементного геля в бетонной смеси должен быть при прочих равных условиях тем значительнее, чем больше прессующее давление.

Расстояние (просветы) между зернами заполнителя должны быть такими, чтобы цементный гель свободно сжимался на величину, обусловленную прессующим давлением. Для этого необходимо, чтобы соблюдалось следующее условие:

$$\beta^2 \left[\frac{1}{\beta} - (D_r - 1) \right] \geq 1 - D_c. \quad (10.4)$$

Согласно экспериментальным данным, оптимальная пустотность смеси заполнителей должна быть $\geq 0,21$, или $D_c \geq 0,79$, а наибольшая их крупность — не превышать 20 мм при содержании таких фракций в количестве не более 45% общего объема смеси заполнителей.

В качестве иллюстрации могут служить результаты испытаний вибропрессованных образцов бетона и цементного камня размером 15×15×15 см, изготовленных на портландцементе активностью 48,5 МПа и $K_{н.г.} = 0,28$. Для бетона были использованы: щебень с размером фракций 10—20 мм — 410 кг и 5—10 мм — 340 кг; сред-незернистый песок — 1010 кг при $m_{см} = 0,21$. Расход цемента составлял 580 и 350 кг/м³, $(B/Ц)_б = 0,274$ и $B/Ц = K_{н.г.}$. Образцы цементного камня были изготовлены при трех значениях $(B/Ц)_г$, равных; 0,642 $K_{н.г.}$; 0,876 $K_{н.г.}$ и 1 $K_{н.г.}$.

Из анализа рис. 10.4 следует, что при прочих равных условиях наибольшая прочность цементного камня достигается при $X = 0,876$ (кривая 1), а при $X = 0,642$ (кривая 3) — прочность наименьшая. Прочности образцов бетона при расходе цемента 580 кг/м³ и цементного камня (эталона при $X = 1$) описываются одной общей кривой, обозначенной 2—2'.

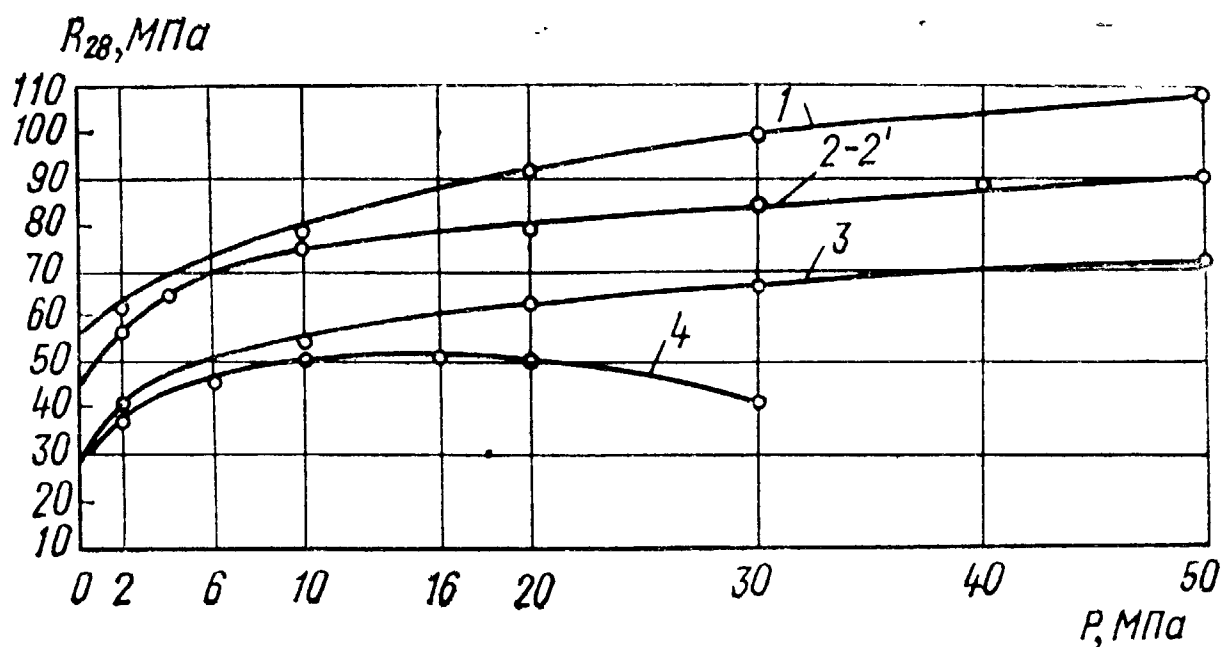


Рис. 10.4. Влияние прессующего давления, $(B/C)_{\Gamma}^{\text{ост}}$ и расхода цемента на прочность вибропрессованного цементного камня и бетона

1 — цементный камень при $X=0,876$; 2—2' — бетон при $C=580 \text{ кг/м}^3$ и цементный камень с $X=1$; 3 — цементный камень при $X=0,642$; 4 — бетон при $C=350 \text{ кг/м}^3$

Влияние расхода цемента на прочность вибропрессованного бетона иллюстрирует кривая 4. При расходе цемента 350 кг/м^3 наблюдается сравнительно незначительное нарастание прочности до $P=12 \text{ МПа}$ и далее с увеличением прессующего давления происходит ее спад. Вследствие недостатка цемента давление воспринималось зернами заполнителя, что не могло способствовать соответствующему уплотнению цементного геля без их раздробления.

Характер кривых изменения прочности бетона в зависимости от прессующего давления позволяет считать, что наибольший прирост прочности достигается при $P=20 \text{ МПа}$, так как с увеличением давления она растет сравнительно медленно. Поэтому при проверке эффективности высокочастотного виброуплотнения и определении оптимального времени прессования бетонной смеси давление ограничивали величиной 20 МПа .

Такого рода исследования проводили в соответствии с изложенной выше методикой на образцах размером $10 \times 10 \times 10 \text{ см}$. Бетонные смеси приготавливали на портландцементе активностью $45,8 \text{ МПа}$ и $K_{п.г}=0,285$. Один состав содержал 580 кг цемента, 1100 кг гранитного щебня крупностью 10 мм и 700 кг средnezернистого песка при $(B/C)_6=0,4$; другой состав — 775 кг цемента и 1560 кг песка при $(B/C)_6=0,32$.

Образцы формовали вибрированием с частотой 50 Гц, затем уплотняли при $\omega_B = 150$ Гц, $a_B = 0,22$ мм и прессовали спустя 0,5; 1; 2; 3; 3,5; 4; 5 ч (после приготовления бетонной смеси) при выдержке под давлением в течение 20 мин.

ТАБЛИЦА 10.2. ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ МАССЫ И ПРОЧНОСТИ БЕТОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ ПРЕССОВАНИЯ

Интервалы времени до прессования, ч	Характеристики бетона в возрасте 28 сут		Интервалы времени до прессования, ч	Характеристики бето- на в возрасте 28 сут	
	объемная мас- са, γ_b , г/см ³	предел прочности R_{28} , МПа		объемная масса, γ_b , г/см ³	предел прочности R_{28} , МПа
0,5	2,46	75,4	3,5	2,43	91,6
	2,43	71,5		2,33	87,5
1	2,44	82,3	4	2,42	83,5
	2,38	77,8		2,32	81,8
2	2,43	85,2	5	2,43	79,8
	2,36	83,7		2,31	76,6
3	2,48	87,4			
	2,34	85,6			

Примечание. Над чертой — бетон на щебне; под чертой — только на песке.

Результаты испытания показывают (табл. 10.2), что при вибропрессовании бетонной смеси в различные промежутки времени прочность образцов закономерно возрастает до максимума при прессовании на стадии окончания индукционного периода; затем она снижается до значения прочности бетона, уплотненного под давлением через 0,5 ч после приготовления смеси. По сравнению с прочностью этих образцов наибольший прирост прочности бетона достигается при прессовании через 3,5 ч после изготовления, т. е. практически в тот же срок, что и при прессовании цементного геля. На этом основании заключаем, что заполнители не влияют на ионообменные процессы, возникающие при вибропрессовании цементного геля.

Обращает на себя внимание закономерное уменьшение объемной массы с повышением прочности вибропрес-

сованного бетона. Это на первый взгляд парадоксальное явление объясняется тем, что с увеличением времени до приложения прессующего давления в цементном геле происходит интенсивное связывание жидкой фазы, в связи с чем меньшее ее количество отжимается под давлением. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по определению $(B/C)_{\text{ост}}$, значения которого возрастают с увеличением интервала времени до приложения прессующего давления.

Для сравнения с вибропрессованием были изготовлены образцы бетона, уплотненные через 0,5 и 3,5 ч после приготовления смеси вибрированием с $\omega_B = 50$ Гц и $\omega_B = 150$ Гц, а затем в возрасте 28 сут испытаны при сжатии. Если $R_{0,5(50)}$ — прочность образцов, уплотненных вибрированием с $\omega_B = 50$ Гц через 0,5 ч; $R_{3,5(50)}$ — то же, через 3,5 ч; $R_{0,5(150)}$ и $R_{3,5(150)}$ — соответственно при $\omega_B = 150$ Гц; $R_{0,5}$ и R_{150} — прочность образцов, запрессованных через 0,5 и 3,5 ч, тогда, согласно результатам испытаний виброуплотненных образцов и табл. 10.2, можно составить следующие соотношения:

$$\frac{R_{0,5}}{R_{0,5(50)}} = 1,97; \quad \frac{R_{3,5}}{R_{0,5(50)}} = 2,4; \quad \frac{R_{3,5}}{R_{0,5(150)}} = 1,9;$$

$$\frac{R_{3,5}}{R_{3,5(150)}} = 1,45 \quad \text{и} \quad \frac{R_{0,5}}{R_{3,5(150)}} = 1,15.$$

Отсюда видно, что прочность образцов, уплотненных через 3,5 ч высокочастотным вибрированием и вибропрессованием под давлением 20 МПа, отличается лишь на 30%, а по сравнению с бетоном, прессованным через 0,5 ч, только на 13%. Следовательно, вибропрессование при высоких давлениях, около 20 МПа, непосредственно после приготовления бетонной смеси не имеет ощутимого преимущества перед высокочастотным вибрированием на стадии окончания индукционного периода формирования кристаллогидратной структуры цементного камня.

Для сокращения индукционного периода и повышения прочности вибропрессованного бетона в начальные сроки твердения были изготовлены образцы $10 \times 10 \times 10$ см из разогретой в течение 20 и 40 мин до $t = 363$ К бетонной смеси. Уплотненные высокочастотным вибрированием образцы прессовали под давлением 2, 10 и 20 МПа через интервалы 0,5; 1; 2 и 3 ч, учитывая, что начало схватывания по Вика цементного геля нормаль-

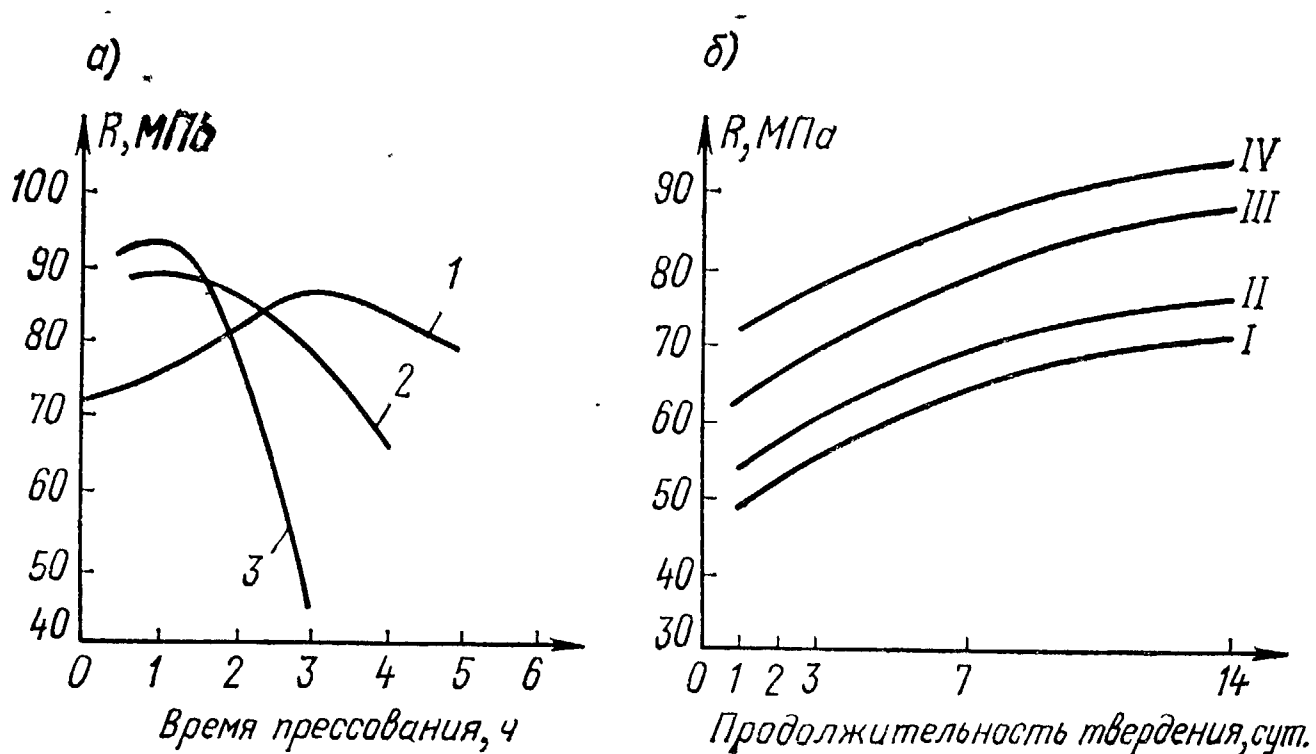


Рис. 10.5. Прочность вибропрессованного разогретого бетона

а: 1, 2 и 3 — при температурах 293; 363 К (нагрев 20 мин) и 363 К (нагрев 40 мин) соответственно; б: I и II — при прессовании 2 и 10 МПа ($t=363$ К); III и IV — при прессовании 20 МПа и нагреве ($t=363$ К) в течение 20 и 40 мин соответственно

ной густоты наступало через 2 ч 15 мин. Образцы бетона, твердевшие в воде, испытывали на прочность при сжатии в возрасте 1, 3, 7 и 28 сут.

Определено, что с увеличением интервала времени прессования из образцов отжимается все меньше жидкой фазы. Например, при прессовании через 1 ч под давлением 20 МПа было отжато 73 г; 2 ч — 54 г и 3 ч — 32 г жидкости. Соответственно изменялась объемная масса бетона — 2,35; 2,33 и 2,30 г/см³.

Разогрев бетонной смеси приводит к значительному ускорению индукционного периода — с 3 до 1 ч. При прессовании разогретой бетонной смеси в это время прочность образцов в 14-суточном возрасте увеличивается несколько больше, чем при холодном прессовании (рис. 10.5, а).

Прессующее давление существенно влияет на прочность бетона из разогретой смеси. Однако в этом случае наблюдается ускоренный рост прочности в суточном возрасте. При $P=2$ МПа она составляет 50 МПа, а под давлением 10 МПа — только 54 МПа. Значительно бо́льший прирост прочности бетона достигается при $P=20$ МПа, а именно 62 и 73 МПа соответственно в случае разогрева смеси в течение 20 и 40 мин (рис. 10.5, б).

Анализируя экспериментальные данные по высокочастотному виброуплотнению и вибропрессованию в раз-

личные периоды формирования кристаллогидратной структуры цементного камня, приходим к следующему выводу. Для максимального использования потенциальных свойств портландцемента при кардинальном повышении прочности и других технических качеств бетона и сокращении или исключении изотермического прогрева бетона наиболее эффективно в производственных условиях высокочастотное вибрирование и вибропрессование разогретой до $t=363$ К бетонной смеси с минимальным водосодержанием, приуроченные к началу схватывания по Вика, приближенно характеризующему окончание индукционного периода.

В определенных случаях, связанных с необходимостью обеспечить коррозионную стойкость бетона высокой прочности, целесообразно применять полимерцементные композиции, приготовленные на водной полимерной эмульсии в активизаторах.

Вибропрессование при давлениях, не превышающих 20 МПа, применяют при изготовлении слабоармированных, тонкостенных и малогабаритных изделий. Особенно эффективными в этом случае должны оказаться полимерцементные композиции; предположительно можно считать, что при низких прессующих давлениях, не превосходящих 10 МПа, прочность полимерцементного бетона R_{28} , определенная по образцам $10 \times 10 \times 10$ см, будет не менее 100 МПа.

10.3. УПЛОТНЕНИЕ БЕТОННОЙ СМЕСИ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕМ

Сущность центробежного формования и уплотнения заключается в том, что при вращении формы с равномерно распределенной в ней бетонной смесью вокруг неподвижной оси с определенной скоростью возникает прессующее центробежное давление, под влиянием которого из цементного геля отжимается жидкость со взвешенными в ней высокодисперсными фракциями и одновременно сближаются более крупные частицы твердой фазы. В результате такого процесса возрастает связность цементного геля и достигается уплотнение бетонной смеси.

Способность бетонной смеси равномерно распределяться по внутренней поверхности вращающейся формы определяется вязкопластическими свойствами цементно-

го геля. Если поместить вязкопластическую или временно разжиженную вибрацией бетонную смесь во вращающуюся форму, то под действием центробежного радиально направленного давления она станет деформироваться — растекаться во все стороны. Это будет происходить до тех пор, пока не наступит равновесие между силами, способствующими распределению смеси в форме, и структурным сопротивлением сжатию цементного геля. С увеличением скорости вращения формы из цементного геля начнет отжиматься жидкая фаза и будет это происходить до тех пор, пока уплотненная бетонная смесь не приобретет свойства псевдотвердого тела, деформация которого может проявляться в основном в виде упругого последействия.

Центробежное давление непосредственно воспринимается жидкой фазой, в связи с чем возрастает избыточное гидростатическое давление, под влиянием которого фильтруется жидкость и одновременно уплотняется бетонная смесь. В результате уменьшается сжимаемость цементного геля и устанавливается равновесное состояние, характеризующееся внутренним перераспределением давления и прекращением фильтрационного процесса из-за значительного сопротивления движению жидкости по поровым каналам. Число оборотов вращения формы и соответствующую величину центробежного давления $P_{ц}$, отнесенную к наружной поверхности изделия, при формовании и уплотнении бетонной смеси можно рассчитать по следующим зависимостям [7]:

$$n = 32\,680 \sqrt{\frac{R_2}{R_2^3 - R_1^3} P_{ц}}; \quad (10.5)$$

$$P_{ц} = 93 \cdot 10^{-11} \frac{R_2^3 - R_1^3}{R_2} n^2. \quad (10.6)$$

При известной линейной скорости v вращения формы, измеренной на ободе бандажа, число оборотов n вычисляют по формуле

$$n = \frac{30\bar{v}}{\pi R_2}.$$

В процессе формования изделия $P_{ц}$ должно быть таким, чтобы бетонная смесь не обваливалась. Число оборотов вращения $n_{рас}$ при распределении бетонной смеси,

соответствующее указанному условию, определяется выражением

$$n_{\text{рас}} = 700 \sqrt{\frac{R_2^2 - R_1^2}{R_2^3 - R_1^3}}. \quad (10.7)$$

В частном случае, при $O. K. _6 = 3-4$ см $(B/\Pi)_{\text{нач}}^r = 1,4 K_{\text{н.г}}$ в процессе распределения бетонной смеси в наружном слое цементного геля после отжатия жидкой фазы установится $(B/\Pi)_{\text{ост}}^r = 1,2 K_{\text{н.г}}$ при структурном сопротивлении сжатию $P_0 = 0,01$ МПа (см. рис. 3.4). Подставляя в формулу (10.6) $P_{\text{ц}} = P_0$, определим $n_{\text{рас}}$ бетонной смеси:

$$n_{\text{рас}} = 3268 \sqrt{\frac{R_2}{R_2^3 - R_1^3}}. \quad (10.8)$$

Значения $n_{\text{рас}}$, вычисленные по формулам (10.7) и (10.8), удовлетворительно совпадают и это свидетельствует о том, что бетонная смесь равномерно распределяется вследствие пластической деформации при сжатии цементного геля под влиянием центробежного давления.

Прессующее давление, как и гидростатическое, изменяется по толщине стенки изделия неравномерно: от минимума на внутренней до максимума на наружной поверхности изделия, поэтому жидкая фаза не может одновременно отжиматься из всей толщины бетона. В начале более полно жидкость отжимается из наружных слоев бетона, где действуют наибольшие прессующие давления, и по мере приближения к внутренней поверхности элемента вытесняется все меньше жидкой фазы. Из внутреннего слоя, где прессующее давление близко к нулю, жидкость вовсе не отделяется, так как этому препятствует также слой ранее отжатой жидкости. Отсюда следует, что механизм водоотделения из бетонной смеси представляет собой гидродинамический процесс фильтрации жидкости из одного слоя бетона в другой, продолжающийся до тех пор, пока вся избыточная жидкость не отождмется из изделия и не восстановится новое равновесие между внутренними и внешними силами. Поэтому различные слои бетона будут содержать разное количество жидкой фазы.

Значительная неравноплотность центрифугирования цементного геля по толщине изделия усугубляется нали-

чением направленных радиальных фильтрационных каналов, сечение и количество которых возрастает от наружной к внутренней поверхности элемента.

Микрокапилляры соединяются и образуют макрокапилляры, которые затем составляют систему дисперсных протоков, исчезающих на подходе к внутренней поверхности элемента. Исчезновение протоков в этой зоне обусловлено разжижением цементного геля жидкостью, вытесненной из расположенных ниже слоев, поэтому наружный слой цементного геля имеет относительно высокую пористость.

Наименее развитая сеть фильтрационных каналов образуется при $(B/C)_{\text{нач}}^r = 1,2 K_{\text{н.г}}$, однако при этом не достигается надлежащее распределение и уплотнение бетонной смеси. Поперечное сечение и количество фильтрационных каналов зависит от начального водосодержания в цементном геле: чем меньше в нем свободной жидкости, тем меньше ее отожмется при центрифугировании и более дисперсными будут фильтрационные каналы. Они могут вовсе не возникать, если не будет отжиматься жидкая фаза. Это возможно при $(B/C)_{\text{нач}}^r \leq K_{\text{н.г}}$, например при совмещении во времени вибрации и центрифугирования. При послойном центрифугировании значительно уменьшается количество и сечение фильтрационных каналов, а выходы их в каждом уплотненном слое цементного геля перекрываются.

Если после уплотнения первого слоя удалить отжатую жидкость, тогда при уплотнении второго слоя она будет отслаиваться в основном только из него. Одновременно произойдет дополнительное уплотнение первого слоя (под влиянием возросшего прессующего давления от массы двух слоев) и вследствие деформирования фильтрационных каналов из них будет вытеснено некоторое количество жидкости. Поскольку до распределения второго слоя большая часть жидкости была удалена из первого слоя, то в процессе уплотнения второго слоя в нем образуется менее развитая система фильтрационных каналов, чем при центрифугировании обоих слоев одновременно. Аналогичным образом будут уплотняться третий, четвертый и другие слои цементного геля. В результате послойного уплотнения разница в значениях $(B/C)_{\text{ост}}^r$ отдельных слоев цементного геля уменьшится, несмотря на то, что $P_{\text{ц}}$ в каждом слое после укладки всех

остальных слоев соответствует величине $P_{\text{ц}}$ при однослойном центрифугировании.

При послойном центрифугировании формируется менее пористая на 10—12% структура цементного камня, чем при однослойном. К тому же с уменьшением пористости изменяется строение пор, что значительно повышает водонепроницаемость центрифугированного бетона. Важнейшим физическим параметром, определяющим продолжительность вовлечения элементарных слоев цементного геля в процесс уплотнения и окончание отслаивания жидкой фазы при данном прессующем давлении, является время центрифугирования бетонной смеси $t_{\text{ц}}$. Применительно к условиям центробежного уплотнения бетонной смеси $K_{\text{ф}}$ может быть выражен следующей формулой:

$$K_{\text{ф}} = C d_3^3 \sqrt{\frac{P_{\text{ц}}}{h_{\text{с}}}} \frac{m_{\text{ост}}^3}{(1 - m_{\text{ост}})^{3/2}}. \quad (10.9)$$

При эффективном диаметре частиц цемента $d_3 = 0,00023$ мм и $C = 600$ в окончательном виде получим

$$K_{\text{ф}} = 0,0316 \sqrt{\frac{P_{\text{ц}}}{h_{\text{с}}}} \frac{m_{\text{ост}}^2}{(1 - m_{\text{ост}})^{3/2}}. \quad (10.9a)$$

Продолжительность центрифугирования в минутах определяется выражением:

$$t_{\text{ц}} = 0,00084 \frac{(m_{\text{рас}} - m_{\text{ост}}) \beta_{\text{ц}}}{K_{\text{ф}} P_{\text{ц}}} h_{\text{с}}^2, \quad (10.10)$$

где $m_{\text{рас}}$ и $m_{\text{ост}}$ — пористость цементного геля после распределения и уплотнения бетонной смеси соответственно $\beta_{\text{ц}}$ численно равен объему цементного геля в бетонной смеси.

Оптимальный режим центрифугирования, характеризующийся $P_{\text{ц}}$ и $t_{\text{ц}}$, зависит от многих параметров: состава бетона, вида цемента, толщины стенки и наружного диаметра изделия, например при $K_{\text{н.г}} = 0,27$ $\beta = 0,325$; $P_{\text{ц}} = 0,185$ МПа; $h_{\text{с}} = 5,8$ см; $m_{\text{ост}} = 0,343$ и $m_{\text{рас}} = 0,42$; $K_{\text{ф}} = 0,45 \cdot 10^{-3}$ и $t_{\text{ц}} = 9$ мин. В другом случае при $K_{\text{н.г}} = 0,3$ $\beta = 0,31$; $P_{\text{ц}} = 0,19$ МПа; $h_{\text{с}} = 8$ см; $m_{\text{ост}} = 0,343$ и $m_{\text{рас}} = 0,43$; $K_{\text{ф}} = 0,338 \cdot 10^{-3}$ и $t_{\text{ц}} = 22$ мин.

Из анализа формулы (10.10) следует, что при данном прессующем давлении увеличение расхода цемента удлиняет процесс центрифугирования. Такое же влияние оказывают гранулометрический состав заполнителей, водопотребность цемента, толщина стенки изделия и водосодержание бетонной смеси.

По мере увеличения $t_{\text{ц}}$ процесс водоотделения продолжается, однако прочность бетона, как правило, снижается.

Аналогичное влияние оказывает прессующее давление: чем оно больше, тем быстрее в начальный период отделяется жидкая фаза, в связи с чем при увеличении $t_{\text{ц}}$ сверх оптимальной продолжительности прочность бетона уменьшается.

Закономерный спад прочности бетона при высоких значениях $P_{\text{ц}}$ после некоторого оптимального времени уплотнения смеси обуславливается изменением свойств структуры цементного геля при его сильном обезвоживании. При сильном обезвоживании цементного геля в уплотненном бетоне могут возникнуть растягивающие напряжения, приводящие к раскрытию радиальных трещин в стенке изделия. На раскрытие трещин значительно влияет упругое последствие стальной разъемной формы и отчасти неравномерное распределение центробежного давления на бетонную смесь. Например, при линейной скорости вращения формы 30 м/с в трубе диаметром 600 мм и толщиной стенки 60 мм на 12-й минуте (при $t_{\text{ц}}=6$ мин) были обнаружены радиальные трещины шириной 1—1,5 мм и глубиной 3—4 мм.

Неравноплотность центрифугированного бетона выражается не только в структурной неоднородности цементного камня, но и в характере распределения зерен заполнителя по толщине стенки изделия. Более крупные зерна прижимаются к наружной поверхности изделия, а мелкие сосредотачиваются ближе к его внутренней поверхности, поэтому центрифугированный бетон отличается от вибрированного неоднородным распределением зерен заполнителя по толщине изделия.

При надлежащем подобранном составе бетона на внутренней поверхности стенки элемента образуется корка шлама толщиной 0,5—2 мм, затем идет слой цементного камня, далее мелкозернистый бетон и бетон обычной текстуры. В соответствии с этим изменяется и распределение цемента по сечению стенки изделия. Такая неоднородность снижает прочность центрифугированного бетона по сравнению с той, какая должна была быть при равномерном распределении зерен заполнителя по всему сечению элемента. Этот органический недостаток центрифугированного бетона может быть устранен при послойном уплотнении бетонной смеси.

При уплотнении первого слоя из-за малой его толщины отдельные фракции заполнителя распределяются более равномерно. В процессе уплотнения второго слоя зерна заполнителя внедряются во внутреннюю часть первого слоя, характеризующуюся избыточным содержанием цементного геля, и вытесняют его во второй слой. Благодаря этому в первом слое достигается равномерное распределение зерен заполнителя. То же самое произойдет и при уплотнении следующих слоев.

В результате такого способа укладки и уплотнения бетонной смеси достигается однородная структура центрифугированного бетона. Важно также отметить, что при послойном центрифугировании на внутренней поверхности изделия образуется тонкая корка цементного камня, а толщина слоя осевшего шлама достигает примерно 0,5 мм.

Число слоев бетона, необходимое для достижения практически однородной структуры бетона, зависит при прочих равных условиях и от толщины стенки изделия: чем она больше, тем больше должно быть последовательно уплотненных слоев. Поверхности раздела между слоями, как правило, трудно отличимы. В ряде случаев они заметны, когда отжатый шлам неполностью удален и оставшаяся его часть не перераспределилась при укладке следующего бетонного слоя.

В бетоне цементный гель заполняет только межзерновое пространство, занимая примерно $\frac{1}{3}$ его объема, поэтому образующиеся в цементном геле фильтрационные протоки рассредоточены и меняют свое направление при встрече с зернами заполнителя. В связи с этим изменяется длина и вид фильтрационных протоков. Огибая поверхность контактов между цементным гелем и зернами заполнителя, фильтрационные протоки сливаются с сольватным слоем на поверхности зерен заполнителя и затем протоки формируются снова, пробиваясь через слои цементного геля. Это повторяется до тех пор, пока отжимаемая жидкость не выйдет на внутреннюю поверхность изделия.

Следовательно, в процессе центрифугирования бетонной смеси жидкость отжимается также по фильтрационным каналам в цементном геле.

В свете изложенного уместно заметить, что из уплотненного центрифугированием бетона можно после его разрыхления и перемешивания отжать дополнительное

количество жидкой фазы в процессе повторного центробежного уплотнения [143].

Соответствующие опыты показали [20], что после 2, 3, 4, 5, 6 и 7 циклов повторного центрифугирования $(B/C)_{ост}^p$ снижалось соответственно на 17,5; 29; 36,7; 40,6; 43,2; 43,2% по сравнению с одноразовым уплотнением. Объясняется это неодинаковым содержанием жидкой фазы в бетоне по толщине стенки изделия; если перемешать предварительно уплотненную смесь, жидкость в ней равномерно перераспределится и при повторном центрифугировании некоторое количество ее отожмется из слоев бетона, более удаленных от оси вращения формы. Чем больше $(B/C)_{ост}^p$ после одноразового уплотнения бетонной смеси, тем больше жидкости отслоится из нее после перемешивания и повторного центрифугирования.

Аналогичный эффект достигается без взрыхления и перемешивания уплотненной бетонной смеси [7]. В процессе центрифугирования с промежуточными остановками из бетонной смеси (цементного геля) выжимается больше жидкой фазы, чем при непрерывном центрифугировании в такой же промежуток времени (рис. 10.6).

Образцы одной серии подвергали непрерывному центробежному уплотнению в течение 2, 4 и 8 мин, а образ-

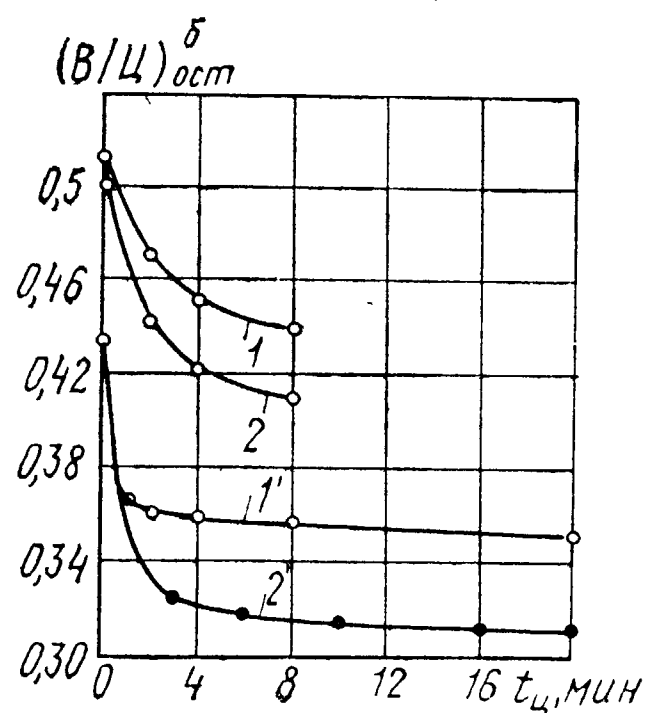


Рис. 10.6. Значения $(B/C)_{ост}^δ$ бетонной смеси (1, 2) и цементного геля (1', 2') при непрерывном и циклическом центрифугировании
 t — общая продолжительность уплотнения

цы другой серии — центрифугировали по следующей схеме: разгон центрифуги до достижения линейной скорости вращения верхней грани образца 30 м/с, затем сброс оборотов до полной остановки центрифуги, снова разгон до 30 м/с и сброс оборотов до остановки и т. д. Такое циклическое уплотнение осуществляли в течение 2, 4 и 8 мин, что соответствовало времени уплотнения образцов первой серии. В обеих сериях экспериментов время разгона и остановки центрифуги принимали одинаковым.

Изменение водоцементного отношения бетонной смеси после центрифугирования определяли по массе отжатой жидкости. После семисуточного твердения в нормально-влажностных условиях образцы испытывали на прочность при сжатии. Под действием центробежной силы отжатая жидкость образует на внутренней поверхности изделия пленку, которая закрывает устья фильтрационных каналов в теле бетона и препятствует свободному выходу еще не отжатой жидкости. Если при остановках центрифуги отжатая жидкость сливается, то при последующем центрифугировании фильтрация жидкости вновь возобновляется до образования новой пленки на внутренней поверхности образца. Таким образом, циклическое центрифугирование позволяет удалять из бетона больше жидкости, нежели при непрерывном уплотнении, что приводит к снижению $(B/C)_{\text{ост}}$ и повышению плотности и прочности бетона примерно в 1,3 раза. Отмеченные особенности центробежного уплотнения бетонной смеси остаются в силе при изготовлении элементов с изменяющимся по их длине кольцевым сечением. В этом случае прессующее давление в различных сечениях элемента не будет одинаковым.

Запишем общеизвестное выражение для центробежного давления в виде

$$P_{\text{ц}} = 0,00112 Q r n^2.$$

Для сечения с наименьшим наружным радиусом r_1 $P_{\text{ц1}} = 0,0012 \times Q_1 r_1 n^2$, а при наибольшем радиусе сечения r_2 $P_{\text{ц2}} = 0,00112 \times Q_2 r_2 n^2$. Решая эти уравнения совместно, получим

$$P_{\text{ц1}} = P_{\text{ц2}} \frac{Q_1}{Q_2} \frac{r_1}{r_2}.$$

Если принять $P_{\text{ц2}} = 0,185$ МПа ($v = 25$ м/с), обычное соотношение наружных радиусов длинномерных опор ЛЭП $r_1/r_2 = 150/275 = 0,545$ и $Q_1/Q_2 = 0,665$, будем иметь $P_{\text{ц1}} = 0,067$ МПа. Можно определить, что в сечении с радиусом r_1 значение $X_{\text{ост}} = 1,12$, а в другом конце элемента радиуса r_2 $X_{\text{ост}} = 1,05$. Соответственно при $K_{\text{н.г}} = 0,3$ получим $t_{\text{ц1}} = 6$ мин и $t_{\text{ц2}} = 8$ мин. С увеличением времени центрифугирования до 8 мин из смеси в сечениях радиусом $< r_2$ отождметс дополнительное количество жидкой фазы и $(B/C)_{\text{ост}}$ снизится на 5—8%, что приведет к выравниванию плотности и прочности бетона по длине эле-

мента. При $v=15$ м/с $\bar{P}_{ц2} \leq 0,07$ МПа и $\bar{P}_{ц1} \leq 0,026$ МПа, в связи с чем равнопрочности бетона по длине элемента получить не удастся.

10.4. ВИБРОЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ БЕТОННОЙ СМЕСИ

Основной недостаток центробежного способа заключается в сепарации жидкой фазы (шлама) и неравномерном распределении составляющих в бетоне. Образующиеся фильтрационные каналы при однослойном центрифугировании значительно повышают проницаемость бетона.

Если Q_d — масса и ρ_d — плотность гидравлических добавок, $\eta = \frac{Q_d}{Q + C_d}$ — относительное содержание их в цементе, тогда относительное количество вынесенных со шламом добавок η_x можно вычислить по зависимости:

$$\eta_x = 0,28 \frac{(m_{нач} - m_{ост})}{\rho_d} \beta_{ц} \sqrt{\frac{P_{ц}}{h_c}} \eta.$$

Учитывая, что для большинства видов гидравлических добавок $\rho_g = 0,002$ кг/см³, будем иметь

$$\eta_x = 140 (m_{нач} - m_{ост}) \beta_{ц} \sqrt{\frac{P_{ц}}{h_c}} \eta. \quad (10.11)$$

Абсолютное количество сухого остатка, кг на 1 м³ центрифугированного бетона при начальном расходе цемента C_0 , определяют из выражения

$$Q_g = \frac{\eta_x}{1 - \eta_x} C_0. \quad (10.12)$$

Начальный расход цемента C_0 , с учетом выхода шлама, можно рассчитать [4] по формуле

$$C_0 = C [1 + \eta_x + \eta_x^2 + \dots + \eta_x^n], \quad (10.13)$$

где C — расход цемента на 1 м³ бетона, уплотненного центрифугированием.

Из формул (10.12) и (10.13) следует, что в целях экономного расходования цемента выход шлама надо снизить до минимума. Шлам не твердеет, и как бесполезный отход производства его вывозят в отвал, загрязняя (засоряя) прилегающие земельные участки. Выход шлама

растет с увеличением воды затворения, начального расхода цемента и наличия в нем гидравлических добавок, прессующего давления и толщины стенки изделия.

Радикальной мерой уменьшения расхода цемента и выхода шлама является применение виброцентрифугирования, так как в этом случае отжимается очень мало жидкой фазы и для уплотнения бетонной смеси может быть использовано центробежное давление порядка 0,065 МПа. Для подтверждения сказанного рассмотрим следующие примеры.

При фильтрационном центрифугировании бетонной смеси со следующими параметрами: $K_{н.г}=0,28$; $(B/C)_{нач}^r=0,392$; $P_{ц}=0,065$ МПа; $h_c=5,8$ см; $\beta_{ц}=0,325$; $\eta=0,15$ и $(B/C)_{ост}^r=0,317$, будем иметь:

$$\eta_x = 140 (0,435 - 0,378) 0,325 \sqrt{\frac{0,065}{5,8}} 0,15 = 0,041.$$

С увеличением центробежного давления до 0,185 МПа $(B/C)_{ост}^r=0,294$ и $m_{ост}=0,354$, в связи с чем получим:

$$\eta_x = 140 (0,445 - 0,354) 0,325 \sqrt{\frac{0,185}{5,8}} 0,15 = 0,11.$$

Из расчетных данных видно, что с увеличением давления в 2,8 раза выход добавки возрастает в 2,7 раза, т. е. между η_x и $P_{ц}$ при прочих равных условиях имеется почти прямолинейная взаимосвязь.

При виброцентрифугировании ($\omega_B=50$ Гц) бетонной смеси с $(B/C)_{нач}^r=0,28$; $\beta=0,28$ и $(B/C)_{ост}^r=0,244$ (остальные параметры те же, что и в первом примере) будем иметь:

$$\eta_x = 140 (0,338 - 0,296) 0,28 \sqrt{\frac{0,065}{5,8}} 0,15 = 0,0262.$$

Если центрифугирование совместить с горизонтально направленным высокочастотным вибрированием ($\omega_B \approx 150$ Гц), тогда начальное водосодержание в цементном геле может быть уменьшено до $(B/C)_{нач}^r=0,244$ ($X=0,876$) и уплотнение будет происходить без отслоения шлама $\eta_x=0$ за счет перераспределения жидкой фазы и прочих известных факторов. В этом случае $C_0=C$, а в трех остальных [если ограничить формулу (10.13) тремя первыми членами], соответственно: $C_0=1,043 C$;

$C_0 = 1,121 C$ и $C_0 = 1,028 C$. Учитывая также, что при виброцентрифугировании достигается равномерное распределение зерен заполнителя, расход цемента можно снизить примерно на 25—30% по сравнению с фильтрационным центрифугированием вязкопластической бетонной смеси.

В этой связи уместно заметить, что при послойном центрифугировании можно также снизить расход цемента, имея в виду, что во втором слое он меньше, чем в первом, а в третьем количество цемента меньше, чем в предыдущем. Соответственно можно было бы регулировать расход цемента в каждом слое, однако осуществить это на практике технически сложно, а получаемый эффект незначителен. Более экономичным решением является применение бездобавочных портландцементов с низкими значениями $K_{н.г.}$.

Центрифугированные изделия могут быть изготовлены из бетона на пористых заполнителях: аглопоритовом щебне, керамзитовом гравии и т. п. Основное препятствие, стоящее на пути применения легких бетонных смесей, заключается в том, что под влиянием центробежного давления в вязкопластическом цементном геле пористые заполнители всплывают, сосредоточиваясь в зоне, прилегающей к внутренней поверхности изделия. Радикальное решение вопроса можно получить в случае применения смесей с низким содержанием воды в цементном геле, что осуществимо только при центрифугировании с горизонтально направленной высокочастотной вибрацией*. В этом случае прессующее давление может быть ограничено значением 0,05 МПа, а продолжительность центрифугирования соответственно увеличена. Как и при виброуплотнении, продолжительность процесса центробежного формования изделия из легкого бетона должна быть также большей, чем при уплотнении обычной бетонной смеси.

Послойное центрифугирование позволяет в значительной степени устранить сегрегацию пористых заполнителей. Для получения относительно гладкой внутренней поверхности необходимо после слива шлама уложить накрывочный слой из мелкозернистой бетонной смеси при

* Центрифугирование с горизонтально направленным вибрированием разработано в НИИСП УССР (Одесский филиал) Л. Н. Лившиным и Я. Д. Диордиенко.

$(B/C)_{\text{нач}}^{\Gamma} = (1,2—1,3) K_{\text{н.г}}$ на пористом или плотном песке. Очевидно, что такой многодельный технологический процесс трудно осуществим в производственных условиях.

Виброцентрифугированием (при $\omega_B = 50$ Гц; $a_B = 0,5—0,7$ мм) можно формировать изделия кольцевого сечения из бетонной смеси при $(B/C)_{\text{нач}}^{\Gamma}$, близком к $K_{\text{н.г}}$. При этом вибрацию следует рассматривать только как средство кратковременного разжижения бетонной смеси на стадиях ее распределения и уплотнения под действием центробежного давления.

В связи с применением «жесткой» бетонной смеси режимы распределения и уплотнения при виброцентрифугировании отличаются от режимов, соответствующих обычному центрифугированию. На стадии распределения бетонной смеси прессующее давление изменяется в пределах $0,0064—0,015$ МПа в зависимости от состава бетонной смеси и частоты вибрирования. В большинстве случаев нормальное давление, необходимое для распределения бетонной смеси при виброцентрифугировании, характеризуется более низкой величиной, чем без вибрации. В кратковременном разжиженном состоянии структурное сопротивление сжатию P_0 цементного геля с $(B/C)_{\text{нач}}^{\Gamma} \leq K_{\text{н.г}}$ меньше, нежели ненарушенной структуры при $(B/C)_{\text{нач}}^{\Gamma} = 1,4 K_{\text{н.г}}$, а поэтому и на стадии уплотнения бетонной смеси виброцентрифугированием прессующее давление $P_{\text{ц}}$ обычно не превосходит $0,15$ МПа.

При указанных параметрах вибрирования бетонная смесь распределяется в течение 2 мин под давлением $P_{\text{ц}} = 0,0064$ МПа и уплотнение ее, сопровождающееся отжатием жидкой фазы до $(B/C)_{\text{ост}}^{\Gamma} = 0,876 K_{\text{н.г}}$, происходит за 2—3 мин. Результаты испытаний образцов, изготовленных виброцентрифугированием, позволили установить, что зерна твердой фазы равномерно распределены в бетоне, прочность его составляет порядка 60 МПа и водонепроницаемость оценивается более, чем в 2 МПа гидростатического давления.

Из табл. 10.3 видно, что прочность однослойных центрифугированных бетонных образцов всех трех составов в $1,37$ раза превосходит прочность вибрированных, изготовленных из бетонной смеси при $(B/C)_{\text{нач}}^{\Gamma}$. Прочность же трехслойных центрифугированных образцов выше

ТАБЛИЦА 10.3. ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ФОРМОВАНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ БЕТОНА

Способ формования	Характеристика цемента		Расход материалов на 1 м³ бетона, кг				$(B/U)_{нач}$	$(B/U)_{ост}$	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте		$Z = \frac{R_6^н}{R_6^в}$
	$R_ц$, МПа	$K_{н.г}$	Ц	П	Щ	Щ			7 сут	28 сут	
Вибрирование	35	0,27	440	800	1100	1100	0,47	0,47	19,2	29,1	—
	40	0,24	500	825	1020	1020	0,406	0,406	23,6	34,9	—
	45	0,262	435	795	1070	1070	0,448	0,448	26,5	38	—
Однослойное центрифугирование	35	0,27	440	800	1100	1100	0,47	0,37	26,2	40,5	1,39
	40	0,24	500	825	1020	1020	0,406	0,308	29,4	47	1,35
	45	0,262	435	795	1070	1070	0,448	0,352	34,8	49,5	1,38
Трехслойное центрифугирование	35	0,27	440	800	1100	1100	0,47	0,337	30,0	45,5	1,57
	40	0,24	500	825	1020	1020	0,406	0,28	35,0	55	1,57
	45	0,262	435	795	1070	1070	0,448	0,32	41,0	60	1,58
Виброцентрифугирование ($\omega_в=50$ Гц)	52,5	0,24	460	715	1180	1180	0,3	0,29	46,7	64,6	
	50	0,27	440	680	1200	1200	0,326	0,31	43,5	59	
	57,6	0,29	420	688	1220	1220	0,33	0,32	51,6	67,2	
	60	0,30	400	692	1230	1230	0,342	0,33	50,5	69,5	

П р и м е ч а н и е. $R_6^ц$ — прочность центрифугированного и $R_6^в$ — вибрированного бетонов при $(B/U)_{нач}^б$.

прочности вибрированных в 1,58 раза и в среднем в 1,17 раза более прочности однослойного центрифугированного бетона. Послойное центрифугирование повышает однородность бетона и способствует большему отжатию жидкости из бетонной смеси в процессе ее уплотнения. При центрифугировании бетонной смеси в три слоя из цементного геля отжимается на 9—10% больше жидкости, чем при однослойном формовании, что можно проследить по приведенным в табл. 10.3 значениям $(B/C)_{\text{ост.}}$.

Виброцентрифугирование повышает прочность бетона при однослойном формовании на такую же величину, как и трехслойное центрифугирование, т. е. по эффективности оба способа равноценны.

10.5. ВАКУУМИРОВАНИЕ БЕТОННОЙ СМЕСИ

При возникновении на поверхности бетона пониженного давления пузырьки воздуха (вблизи вакуум-полости) испытывают избыточное давление, которое образуется сразу же во всех воздушных пузырьках в слое цементного геля, прилегающего к вакуум-полости. Как только пузырьки воздуха в этом слое начнут расширяться, в следующем слое возникает избыточное давление. Процесс этот непрерывно развивается, захватывая все более глубокие слои бетона. В воздушных пузырьках действует переменное давление, изменяющееся от 0 в наиболее удаленном слое от вакуум-полости до $P_{\text{изб}}$ вблизи нее. Под действием избыточного давления $P_{\text{изб}}$ объем пузырьков (размеры) уменьшается, и по мере их растворения в воде толщина слоя бетона, вовлекаемого в процесс вакуумирования, возрастает.

Отсюда следует, что уплотнение бетонной смеси вакуумированием происходит послойно, при этом часть энергии, расходуемая вначале на расширение воздушных пузырьков, не используется для уплотнения структуры цементного геля.

После растворения всего объема воздуха в

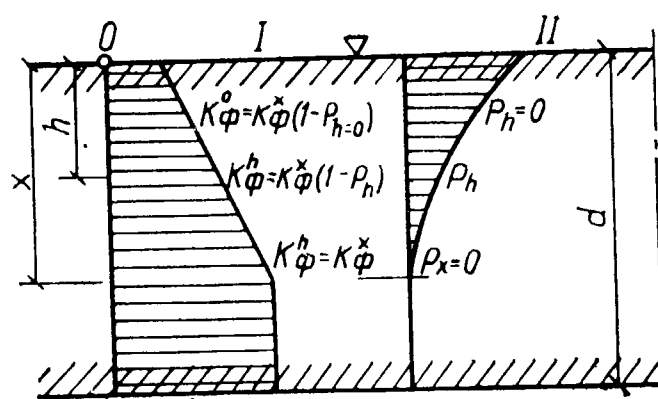


Рис. 10.7. Изменение коэффициента фильтрации (I) и избыточного давления (II) по толщине слоя бетона при вакуумировании

жидкой фазе давление всецело передается на нее, и с этого момента начинается отсос жидкости, сопровождающийся сближением частиц цемента. Вначале это происходит со стороны вакуум-полости и постепенно процесс распространяется в глубь толщи бетона.

Величину разрежения давления P_h в толще слоя h бетона можно определить, пользуясь приведенным уравнением (3.75).

Если предположить, что по толщине слоя h коэффициент изменяется линейно (рис. 10.7), можно написать [152]:

$$K_{\phi} = K_{\phi}^x (1 - P_h). \quad (10.14)$$

Поскольку на поверхности бетона, прилегающей к вакуум-полости, $P_h = P_{h=0}$, будем иметь:

$$K_{\phi}^0 = K_{\phi}^x (1 - P_{h=0}), \quad (10.15)$$

а на некотором расстоянии от поверхности X , где $P_h = 0$:

$$K_{\phi} = K_{\phi}^x.$$

Подставив зависимость (10.14) в уравнение (4.75), найдем выражение для скорости отжатия жидкости из слоя бетона толщиной h :

$$v_{\phi} = -K_{\phi}^x (1 - P_{h=0}) \frac{dP}{dh}; \quad (10.16)$$

после взятия интеграла получим

$$v_{\phi} h = \frac{K_{\phi}^x (1 - P_{h=0})^2}{2} + B.$$

При граничных условиях $h=0$ и $P_h = P_{h=0}$ определим

$$B = -\frac{K_{\phi}^x (1 - P_{h=0})^2}{2}.$$

В окончательном виде можно написать:

$$v_{\phi} = \frac{K_{\phi}^x}{2h} [(1 - P_h)^2 - (1 - P_{h=0})^2]. \quad (10.17)$$

При $h=X$ и $P_h=0$ скорость фильтрации будет равна

$$v_{\phi} = \frac{K_{\phi}^x}{2x} [1 - (1 - P_{h=0})^2]. \quad (10.18)$$

В результате совместного решения уравнений (10.17) и (10.18) получим общее выражение для величины разрежения давления в толще бетона:

$$P_h = 1 - \sqrt{(1 - P_{R=0})^2 \left(1 - \frac{h}{x}\right) + \frac{h}{x}}. \quad (10.19)$$

Количество отжатой жидкости за время t из слоя определяется зависимостью

$$Q = K_{\Phi}^x \omega \frac{P}{h}. \quad (10.20)$$

Количество жидкости $q\omega dx$, отсасываемой за время dt , при общем фильтрационном расходе Q составит:

$$q\omega dx = Qdt. \quad (10.21)$$

Внося значение Q из (10.20) в уравнение (10.21), получим

$$v_{\Phi} = \frac{dx}{dt} = \frac{K_{\Phi}^x P_{h=0}}{qx}. \quad (10.22)$$

Если принять, что $q = q_0 P_{h=0}$, где q_0 — начальное количество жидкой фазы в единице объема бетона, то будем иметь

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_{\Phi}^x}{q_0 x}, \quad (10.23)$$

отсюда следует, что скорость отсоса жидкой среды при вакуумировании обратно пропорциональна толщине слоя бетона. После взятия интеграла в соответствующих пределах получим:

$$x = z \sqrt{t}; \quad z = \sqrt{\frac{K_{\Phi}^x}{q_0}}. \quad (10.24)$$

Выражение (10.24) показывает, что глубина разрежения прямопропорциональна корню квадратному из продолжительности вакуумирования.

Если решить уравнение (10.23) относительно t и подставить в него соответствующие значения для q_0 , получим формулу (3.81), по которой можно определить время вакуумирования.

Из анализа формул (10.19) и (10.24) следует, что чем меньше жидкой фазы содержится в цементном геле, тем больше должно быть разрежение в вакуум-полости, что-

бы под влиянием избыточного давления произошло уплотнение цементного геля. Коль скоро избыточное давление меньше 0,1 МПа, предельная плотность цементного геля после вакуумирования не может быть больше плотности цементного геля нормальной густоты.

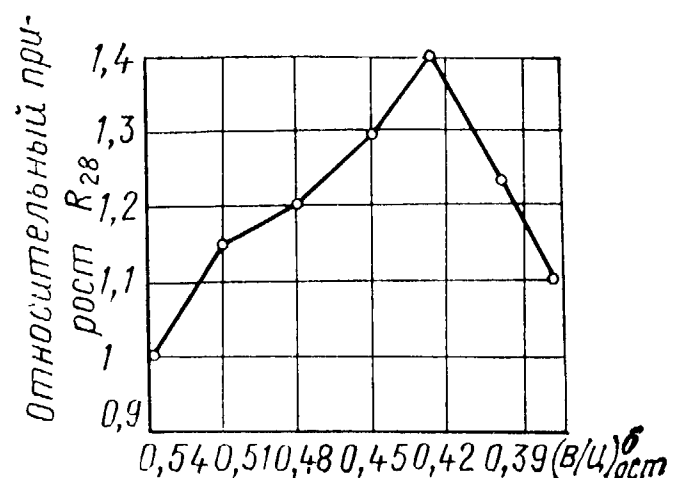
Вакуумирование способствует более полной гидратации цемента вследствие частичного удаления с поверхности твердой фазы адсорбированного воздуха. Это явление ускоряет процесс твердения бетона и повышает его прочность, особенно в ранние сроки. Количество жидкой фазы, остающейся после вакуумирования в цементном геле, т. е. $(B/C)_{\text{ост}}^r$, еще не характеризует плотности бетона. Отсос жидкой фазы может не сопровождаться контракцией объема цементного геля, если жидкость проталкивается через поровые каналы в направлении вакуум-полости засасываемым извне воздухом. В этом случае $(B/C)_{\text{ост}}^r$ может достигать и 0,876 К_{н.г.}, однако одновременно увеличится пористость бетона и ухудшатся его физико-механические свойства.

При вакуумировании цементный гель уплотняется, между тем как строение зерен заполнителя остается неизменным, поэтому не всегда вакуумирование будет способствовать росту плотности и прочности бетона. Вакуумирование необходимо сочетать с вибрированием бетонной смеси, тем более, что без вибрационного воздействия нельзя должным образом уложить бетонную смесь даже при значительном водосодержании. Вибрирование позволяет увеличить плотность упаковки зерен заполнителя, а следовательно, уменьшить расход цемента при вакуумировании.

При прочих равных начальных параметрах бетонной смеси прочность вибровакуумированного бетона больше прочности вибрированного на 25—40% соответственно при пластичных и вязких бетонных смесях.

Эффект от предварительного виброуплотнения при вакуумировании бетонной смеси определяют обычно по дополнительному количеству отжатой жидкой фазы. Не следует использовать вибрирование для отжатия жидкой фазы из цементного геля, несмотря на волновое давление, способствующее его уплотнению, так как эта цель достигается вакуумированием. Экспериментальные данные, приведенные в работе [47], показывают, что влияние вибрирования на количество отжимаемой жидкости

Рис. 10.8. Влияние $(B/C)_{\text{ост}}^6$ на прочность вакуумированного бетона



мало ощутимо, а при сочетании вакуумирования с пресованием отслаивается больше жидкости, чем при вибровacuумировании.

Все это свидетельствует о том, что одинаковое количество жидкости может быть отжато из бетонной смеси как при вакуумировании, так и при вибровacuумировании. Поэтому, согласно экспериментальным данным [47, 49], для каждого состава бетона имеется предельное значение $(B/C)_{\text{нач}}^6$ и оптимальное значение $(B/C)_{\text{ост}}^6$, при которых достигается наибольший эффект от вакуумирования (рис. 10.8).

Снижение прочности бетона обусловливается несоответствием объема цементного геля после отжатия жидкой фазы объему пустот между зернами заполнителя в бетоне. В этой связи рассмотрим три характерных случая:

1) вакуумирование бетонной смеси при избыточном давлении 0,059 МПа;

2) виброуплотнение бетонной смеси предшествует вакуумированию;

3) виброуплотнение производится после вакуумирования бетонной смеси.

Принимаем: $V_{\Gamma}=0,296$; $K_{\text{н.г}}=0,3$; $\rho_{\text{и}}=2,48$ г/см³; $(B/C)_{\text{нач}}^6=0,68$ и $(B/C)_{\text{нач}}^{\Gamma}=0,5$, т. е. $X=1,65$.

Начальный расход цемента до вакуумирования будет равен

$$C = \frac{0,296 \cdot 1000}{0,404 + 0,3(1,65 - 0,292)} = 376 \text{ кг/м}^3.$$

При $P_{\text{изб}}=0,059$ МПа, $(B/C)_{\text{ост}}^{\Gamma}=0,39$ и $X=1,3$ расход цемента после отжатия жидкой фазы определится:

$$V_{\Gamma} = 0,376 [0,404 + 0,3(1,3 - 0,292)] = 0,268 \text{ м}^3.$$

Следовательно, после отжатия жидкой фазы объем цементного геля уменьшился на 9,4%, и поскольку упа-

ковка зерен заполнителя при вакуумировании практически не изменилась, бетон оказался неплотным. Для предотвращения этого расход цемента надо увеличить до 414 кг/м^3 и тогда будет реализован полностью эффект от вакуумирования бетонной смеси.

Если вибрирование предшествует вакуумированию, то состав бетона можно рассчитать при более плотной упаковке зерен заполнителя, например при $V_r=0,25 \text{ м}^3$ и расходе цемента до вакуумирования 318 кг/м^3 . В этом случае после отжатия жидкой фазы $V_r=0,276 \text{ м}^3$ и $C=350 \text{ кг/м}^3$, что на 15% меньше, чем при вакуумировании без виброукладки бетонной смеси. Из этих примеров видно, насколько полезно предварительное виброуплотнение бетонной смеси.

Аналогичный эффект может быть достигнут и при виброуплотнении после вакуумирования, так как и в этом случае заполнитель будет плотно упакован в бетоне. Однако разница будет заключаться в более длительном виброуплотнении из-за упрочнившейся структуры цементного геля. Таким образом, виброуплотнение бетонной смеси при вакуумировании — необходимое условие не только для снижения расхода цемента, но и повышения качества бетона.

Чередование виброуплотнения и вакуумирования зависит от пластической подвижности бетонной смеси и чем она больше, тем предпочтительнее виброуплотнение после вакуумирования, так как при этом кроме отмеченных преимуществ в процессе разжижения цементного геля исчезают направленные каналы, по которым происходила фильтрация жидкой фазы. Наиболее целесообразно сочетание вакуумирования с повторным виброуплотнением: до отсоса жидкой фазы с частотой колебаний порядка 50 Гц и после — при частоте 100—150 Гц. В этих случаях кроме всего прочего произойдет внутреннее перераспределение жидкой фазы, способствующее активизации коагуляционного процесса; значительно повысятся плотность и прочность бетона. Наибольший эффект при этом может быть получен, если повторное вибрирование приурочить к окончанию индукционного периода становления структуры цементного камня.

Пористые заполнители снижают эффективность вакуумирования. Они «отсасывают» жидкую фазу из цементного геля, поэтому вакуумирование легкого бетона дает меньший эффект. Это оказывается положительным

только при определенном (оптимальном) балансе жидкой фазы; в случае ее недостатка или излишка прочность бетона снижается. Если исключить отсос жидкости заполнителем, насытив его водой, тогда при вакуумировании легких бетонов прочность может возрасти примерно на 40%, т. е. как и для обычного бетона.

Практически вакуумировать легкие бетоны нецелесообразно, так как для этого необходимо применять водонасыщенные заполнители или смеси со значительным водосодержанием. В отдельных случаях вакуумная обработка легких бетонов может вызвать снижение прочности. В отличие от вакуум-отсоса воды из бетонной смеси, жидкая фаза, аккумулялированная в пористом заполнителе, компенсирует ее испарение при твердении легкого бетона. Этим, как известно, объясняется меньшая чувствительность легких бетонов к нарушению влажностного режима. Более эффективно, чем вакуумирование, виброуплотнение; особенно повторное (периодическое) вибрирование. Оно улучшает физико-механические свойства легкого бетона и уменьшает при этом расход цемента.

Глава 11

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОНА

11.1. НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Если работа от внешней нагрузки накапливается в материале в форме энергии, вызывающей однородное искажение межатомных связей, тогда при удалении нагрузки со скоростью меньше частоты собственных колебаний кристаллической решетки деформация исчезает почти мгновенно, она будет упругой, т. е. обратимой. В противоположность этому пластическая деформация может приводить как к разрывам, так и к образованию новых устойчивых межкристаллических связей. Поскольку в этом случае при снятии нагрузки сохраняется новая конфигурация атомов, деформация материала будет необратимой.

Пластическая деформация обычно проявляется при возрастании напряжения во всем деформируемом объе-

ме до критической величины. Если при этом новые связи в структуре материала не образуются, он разрушается вследствие высоких концентраций напряжений вблизи трещин. Зарождение, докритическое подрастание и за-критический рост трещин определяются запасом упругой энергии, аккумулированной в межатомных связях кристаллических решеток, и скоростью нагружения образца, т. е. скоростью подвода энергии к трещинам. В связи с этим при аккумуляции достаточно большой внутренней энергии скорости образования и распространение трещин могут быть настолько велики, что внезапное разделение напряженного материала на две части и более произойдет без какой-либо поддающейся измерению неупругой деформации. Происходящее при этом хрупкое разрушение характеризуется минимальным поглощением подведенной энергии и при скоростях деструкций, близких к скорости звука, в той же самой среде разрушение будет сопровождаться звуковым эффектом. Если запас упругой энергии в связях между элементарными частицами невелик, разрушение материала будет вязким.

Хрупкое или вязкое разрушение бетона зависит от структурной микро- и макроплотности цементного камня, предопределяющей степень аккумуляции упругой энергии в кристаллогидратных образованиях, а именно от сил связи между кристаллогидратными образованиями. Наиболее явно вязкие свойства цементного камня проявляются при ион-дипольном взаимодействии и в меньшей мере, когда оно определяется ион-ионными связями. Хрупкое разрушение материала обуславливается в основном ион-ионным взаимодействием.

Исходя из изложенных в пятой главе теоретических представлений можно сделать вывод, что при гигрометрическом равновесии межкристаллические прослойки жидкости должны характеризоваться при обычных температурах весьма большой вязкостью. Удаление нескольких молекул воды или групп ОН из этих прослоек ведет к образованию вакансий, и вязкость резко изменяется. Следовательно, величина вязкости зависит от степени неравновесности состояния прослоек жидкости; при проникновении в нее молекул воды извне вязкость прослоек снижается. С наступлением равновесия дефекты в структуре прослоек под влиянием силовых полей, окружающих кристаллогидраты, быстро исчезают и вязкость прослоек резко возрастает. При деформировании, межкрис-

таллические прослойки жидкости участвуют в работе наравне с твердой фазой, придавая цементному камню упруговязкие свойства.

Вследствие неодинаковой структурной плотности кристаллогидратов из-за наличия в них дефектов (вакансий) и различной ориентации связей, направленных как нормально к действию внешних сил, так и под любым углом к ним, каждый из микроструктурных элементов может иметь произвольный уровень энергии взаимодействия.

Если к такой системе приложить сжимающую нагрузку определенной величины, некоторая часть связей упорядочится, система уплотнится, одновременно возрастут силы взаимодействия между кристаллогидратными пакетами, повысится прочность и упругая часть деформации цементного камня. С ростом внешней нагрузки, которую продолжает воспринимать вязкий элемент, в пакетах возникнут деформации из-за псевдовязкого течения межкристаллической жидкости. В этом случае цементный камень будет претерпевать деформации, способствующие ослаблению сил сцепления и возникновению растягивающих напряжений в направлении, перпендикулярном к плоскости приложения внешней нагрузки. В контактах между макроструктурными элементами (кристаллогидратными пакетами), т. е. в местах, ослабленных порами и прочими технологическими дефектами, создаются очаги концентрации напряжений, которые, достигнув определенной величины (выше предела прочности связей), вызовут лавинное микротрещинообразование и, как следствие этого, разрушение материала от поперечного отрыва.

Поскольку природа вязкоупругих и пластических деформаций цементного камня определяется псевдовязкими свойствами прослоек жидкости, связь «напряжение—деформация» выражается нелинейной зависимостью. При этом развитие пластических деформаций с ростом внешней нагрузки происходит в основном в результате интенсивного трещинообразования, приводящего в рассмотренных выше условиях к хрупкому разрушению цементного камня.

Особенности микроструктуры цементного камня обуславливают его анизотропные механические свойства. При сжатии силы сцепления в ориентированных кристаллогидратных пакетах возрастают, однако из-за по-

перечных деформаций, возникающих в них (при определенной нагрузке), прочность связей снижается и это ограничивает несущую способность материала. При осевом растяжении расстояния между взаимодействующими элементами в кристаллогидратных пакетах увеличиваются и интенсивность сил сцепления быстро убывает. Этим и объясняется, что предел прочности цементного камня при растяжении во много раз меньше, чем при сжатии. Из-за концентрации напряжений в контактах между отдельными микроструктурными элементами, наличия пор и дефектов прочность связей в них снижается под влиянием внешней нагрузки в большей мере, чем в кристаллогидратных пакетах. При наличии пор или других дефектов целые группы атомов в кристаллогидратных образованиях не взаимодействуют друг с другом. В результате разрыва сплошности силовые потоки распределяются между отдельными связями весьма неравномерно, и это вызывает концентрацию напряжения в отдельных связях, граничащих с участками нарушенной сплошности, поэтому влияние вакансий, пор и трещин более существенно, чем искажений кристаллической решетки. Атомы, расположенные на поверхности кристаллогидратов и в прослойках между ними, имеют только односторонние связи, что повышает их подвижность и вызывает термодинамическую неустойчивость. При смещении атомов из равновесного положения создается неравнопрочность отдельных связей, что приводит к разрыву слабых связей, перераспределению усилий и разрыву более прочных связей.

Пропитка горных пород водой сильно понижает модуль упругости, что особенно явно проявляется на пористых породах. Молекула воды, проникая в процессе деформации по плоскостям скольжения, резко изменяет характер сил межкристаллического взаимодействия, способствует появлению в каменных материалах свойств, ранее практически отсутствовавших.

Если поры материала заполнены водой, то в начальный период нагружения большую часть внешней нагрузки воспринимает вода вследствие ее несжимаемости и отсутствия оттока из поровых пространств (система нейтральных давлений). Внешняя сжимающая нагрузка вызывает расклинивающее действие воды, которое препятствует развитию продольных и в то же время способствует росту поперечных деформаций, поскольку в этом

направлении действие воды воспринимается только стенками пор. С увеличением внешней нагрузки возрастает гидростатическое давление воды; происходит ее проникание в «закрытые» поры и в полости с защемленным воздухом, в связи с чем возрастает количество эффективных пор (капилляров), насыщенных водой.

Этот процесс сопровождается сплющиванием пор, развитием продольных и поперечных деформаций, причем последних в большей мере, поскольку возрастает расклинивающее действие воды в этом направлении. Это выражается изломом линий продольных деформаций на диаграммах « σ — ϵ », а также ростом их по прямолинейной зависимости и малым различием между упругими и полными деформациями почти до разрушения образца [150]. Отсюда следует, что в водонасыщенном состоянии бетону присущи псевдоупругие свойства, которые исчезают при испарении влаги.

Механическую модель, отражающую неоднородную деформативность структуры цементного камня и учитывающую влияние перечисленных выше дефектов, присущих межатомным силам взаимодействия и кристаллогидратным образованиям, можно изобразить в виде двухслойных дисков, соединенных между собой связями с вязкоупругими свойствами [13].

На рис. 11.1 связи A имитируют силы взаимодействия между кристаллогидратными образованиями, а C_1 и C_2 соответствуют контактным взаимодействиям между отдельными структурными элементами, ослабленными концентрацией напряжений, т. е. $A > C_1$ и C_2 .

В момент приложения внешней нагрузки в структурных элементах (дисках) возникнут неодинаковые по величине и направлению сдвиги, вызывающие смещения и повороты дисков относительно друг друга. Одновременно в связях C_1 и C_2 создается напряженное состояние, которое при определенных условиях приведет сначала к локальным нарушениям, а затем к их разрыву.

При одноосном сжатии (рис. 11.1, a) приложенная нагрузка вызовет начальное упругое обжатие пружин A , в связи с чем объем всей системы несколько уменьшится. С увеличением нагрузки станет изменяться ориентация дисков, объем системы восстановится, а затем увеличится. Вместе с этим в одних связях C_1 или C_2 возникнут упругие деформации растяжения, а в других — сжатия. Вследствие медленного накопления подведенной упругой энергии в связях A , C_1 и C_2 в начальной стадии

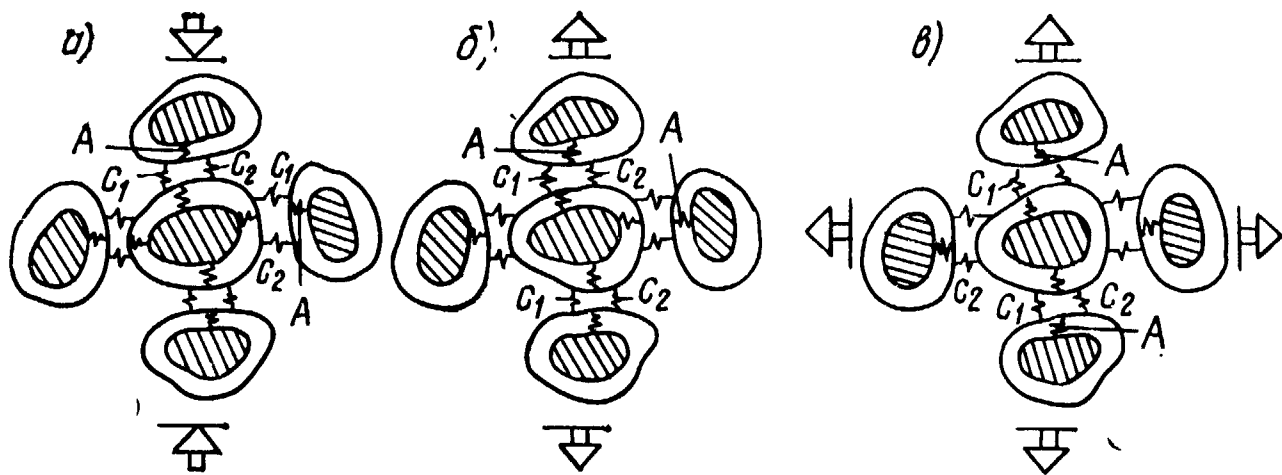


Рис. 11.1. Механическая модель сил взаимодействия между структурными элементами цементного камня при различных напряженных состояниях

а — одноосное сжатие; *б* — одноосное растяжение; *в* — двухосное растяжение

деформирования и последующей почти мгновенной разрядки упругой энергии (после достижения некоторого критического потенциала) кристаллогидратные образования придут в колебательное состояние и возбудят осцилляцию дисков в режиме спектра собственных частот колебаний пропорционально их массам. Эти релаксационные* колебания будут затухать по мере развития пластических деформаций связей C_1 и C_2 , и при разрыве одних из них колебания соответствующих дисков прекратятся, наступит стадия необратимых деформаций, характеризующаяся разрывами остальных одиночных связей C_1 или C_2 , т. е. интенсивным образованием и ростом трещин в цементном камне. Анализ работы модели показывает, что при осевом сжатии процесс разрушения цементного камня (бетона) и других каменных материалов проходит четыре стадии, отмеченные также в работе [32].

При наличии сил трения, действующих по торцам образца, восстанавливающие силы, препятствующие смещениям и поворотам дисков, возрастают, а деформации структурных связей и амплитуды релаксационных колебаний уменьшаются. В результате сопротивление системы действию сжимающей нагрузки возрастает, поскольку структурные связи нарушаются и разрываются при большей нагрузке, чем в отсутствие сил трения.

Влияние «эффекта обоймы» наиболее сильно проявляется при трехосном сжатии, так как это напряженное

* Релаксационные колебания определяют характер разрушения материалов зернистой структуры в связи с возникновением резонанса при динамическом приложении внешней нагрузки.

состояние способствует столь значительному увеличению влияния восстанавливающих сил (упорядочению микро-структуры), что теоретически невозможно разрушить материал. Тем не менее, как и при наличии внешнего трения, нарушение целостности системы все же происходит вследствие малых смещений дисков, вызывающих срез связей C_1 и C_2 , и явлений скольжения и двойникования, приводящих к смещениям отдельных частей дисков относительно друг друга. Отсюда следует, что любой способ, предотвращающий смещение структурных элементов материала до критической величины, способствует повышению его прочности при сжатии (например, бетон в стальной обойме, колонны с предварительно-напряженной спиральной арматурой и т. п.).

Идеальные твердые тела нельзя разрушить сжимающей нагрузкой, так как в этом случае силы взаимодействия между элементарными частицами бесконечно возрастают. Из-за несовершенства структур реальных тел (материалов) в них возникают очаги концентрации напряжений и это приводит к тому, что фактическая энергия, необходимая для разрушения, составляет величину, во много раз меньшую, чем теоретическая. Например, теоретическая прочность (силы сцепления) в идеальном кристалле определяется зависимостью $\sigma_c = E/2\pi$, где E — модуль упругости. Точнее, межатомные силы сцепления в большинстве материалов оцениваются в пределах от 0,05 до 0,1 E , что близко совпадает с теоретической прочностью цементного камня 1370 МПа при практически нулевой пористости [74]. При пористости, равной 0,04, прочность цементного камня может достигать 400 МПа, что примерно соответствует граниту и базальту. Прочность цементного камня, приближающаяся к указанной величине, достигается при кольматации его пор полимерами. В этом случае в процессе заполнения пор мономером под давлением и последующего его отверждения создается более упорядоченная (плотная) кристаллогидратная структура и образуются дополнительные высокопрочные связи между отдельными элементами (дисками), препятствующими их смещениям и воспринимающими внешнюю сжимающую нагрузку. Это придает материалу большую прочность и обуславливает хрупкое разрушение вследствие мгновенного высвобождения значительного запаса потенциальной упругой энергии.

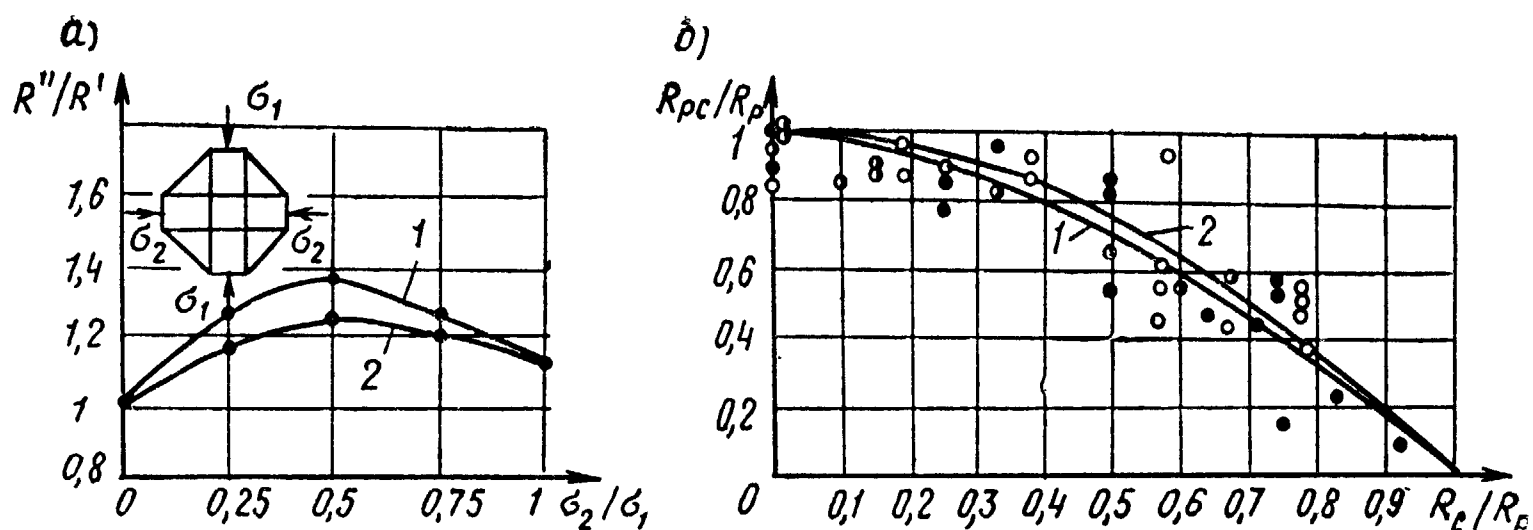


Рис. 11.2. Влияние сложного нагружения на прочность бетона

a — при двухосном сжатии: 1 — на базальтовом щебне; 2 — на литоидной пемзе; *б* — при одновременном сжатии и растяжении; 1 — по формуле Мора; 2 —

по зависимости $y = 1 - 0,12 \frac{R_c}{R_p} - 0,88 \frac{R_c^2}{R_p^2}$

При двухосном сжатии влияние восстанавливающих сил повышается в направлениях, противоположных действию внешних нагрузок, поэтому материал должен разрушаться по одному или двум сечениям, параллельным незагруженным граням образца. Результаты экспериментальных исследований, приведенные в работе [132], показывают, что при двухосном сжатии R'' прочность бетона по сравнению с одноосным сжатием R' повышается от 20 до 35% при соотношении $\sigma_2/\sigma_1 = 0,5$ и с увеличением его до 1, $R'' \approx R'$ (рис. 11.2, *a*). Отмечается, что увеличение R'' бетона зависит от прочности цементного камня и вида заполнителя.

При одноосном растяжении (см. рис. 11.1, *б*) противодействие восстанавливающих сил невелико, так как направления деформаций связей A , C_1 и C_2 совпадают с направлением приложенной нагрузки, поэтому разрушение системы от разрыва связей C_1 и C_2 наступает при значительно меньшей нагрузке, чем при сжатии.

В случае двухосного растяжения (см. рис. 11.1, *в*) восстанавливающие силы не возникают и сопротивление внешним нагрузкам оказывают только связи C_1 и C_2 . Следовательно, разрушение системы от разрыва связей должно наступить при меньшей нагрузке, чем при одноосном растяжении. Предел прочности системы при двухосном растяжении R_p'' зависит от соотношения величин нагрузок в обоих направлениях. При равенстве нагрузок

R_p'' характеризуется минимальным значением равным, согласно данным работы [66], — $0,55 R_p'$. С уменьшением растягивающей нагрузки в одном направлении R_p'' возрастает до R_p' .

Если модель с одной стороны растянута R_p , а с другой стороны сжата R_c , слабое влияние восстанавливающих сил в плоскости действия сжимающей нагрузки не будет в состоянии противодействовать разрывам связей C_1 и C_2 в сечении, перпендикулярном к растягивающей нагрузке. В этом случае разрушение произойдет в результате наложения растягивающих напряжений от поперечной сжимающей и продольной растягивающей нагрузок. Следовательно, при растяжении со сжатием R_{pc} прочность материала окажется ниже, чем при одном осевом растяжении. К тому же с увеличением величины поперечного обжатия прочность при осевом растяжении будет уменьшаться. В качестве иллюстрации могут служить экспериментальные данные на рис. 11.2, б [138].

На основании качественного анализа реакций модели цементного камня на внешние нагрузки можно заключить, что механизм деформирования и разрушения при различных напряженных состояниях заключается в разрыве межатомных (ионных) связей, скрепляющих кристаллогидратные образования. Прочность и деформационные свойства цементного камня определяются прочностью связей в кристаллогидратных комплексах и плотностью их упаковки в занимаемом объеме, упругостью и прочностью контактов между структурными составляющими, количеством и сечением пор (дефектов), а также восстанавливающей силой, возникающей под действием внешней нагрузки вследствие релаксационных колебаний и смещений (сдвигов) микро- и макроструктурных элементов.

При прочих равных условиях основное влияние на деструктивные явления оказывают прочность связей, поры и дефекты в цементном камне, так как с ростом прочности связей и уменьшением пористости в нем аккумулируется больше упругой энергии и снижаются пластические свойства. В результате повышается однородность, прочность и хрупкость цементного камня, что достигается, например, в прессованном цементном камне и цементнополимерных композициях.

Таким образом, новообразования вокруг цементного

ядра являются как бы естественным его продолжением. Механические характеристики такого комплекса изменяются постепенно от максимальных в самом ядре до минимальных в гидратированной части. Поскольку связь между цементными ядрами осуществляется спайкой кристаллогидратных каевок, то величина сцепления достигает такого же порядка, что и прочность новообразований при растяжении.

Разрушение цементного камня происходит в результате концентрации напряжений в зонах, где градиент внешних сил вызывает пик усилий, обусловленный различием деформативных свойств составляющих, их взаиморасположением, формой и объемным содержанием, наличием капиллярных и внутрикристаллогидратных пор (объем последних 15—25%).

Вокруг пор могут возникать пики напряжений, превышающие средние напряжения в 1,7—3 раза [58, 59]. При наиболее невыгодном сочетании мест концентрации напряжений в кристаллогидратных образованиях создаются очаги перенапряжений, превосходящие прочность субмикрокристаллического элемента, который разрушается, перераспределяя напряжения на соседние элементы. Этот процесс носит динамический характер и сопровождается ударной волной. Когда трещина встречает на своем пути цементные ядра, она изменяет свою ориентацию по отношению к градиенту действующего в материале поля напряжений и максимум концентрации перемещается в другую зону структуры цементного камня. Если нагрузка на образец не превышает некоторого предела, способного вызвать образование трещин в данном микрообъеме образца, критическом для его прочности, то процесс будет затухающим. В противном случае он будет носить лавинообразный характер, приводящий к полному разрушению и разделению образца на части. Благодаря особенностям структуры цементного камня наиболее слабым его звеном является материал новообразований, особенно вблизи структурных пор. Например, прочность новообразований при ион-дипольных связях составляет около 180 МПа, а цементных частиц (ядер) — более 500 МПа.

11.2. ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ БЕТОНА ПРИ СЖАТИИ ОТ АКТИВНОСТИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Предел прочности бетона при сжатии принято выражать в функции от активности портландцемента, которую определяют по прочности растворных образцов, изготовленных и испытанных по гостированным методикам. Исходя из этого активность цемента можно считать косвенной характеристикой прочности цементного камня в образцах из раствора условно принятого состава.

В соответствии с самим термином, активность портландцемента должна была выражать его потенциальную реакционную способность, предопределяемую химической энергией составляющих его минералов при максимальной плотности упаковки частиц твердой фазы в цементном камне. Под активностью цемента следовало бы подразумевать предельную прочность цементного камня на разрыв, так как она непосредственно зависит от прочности связей в его кристаллогидратной структуре.

Допустим, что структура цементного камня состоит из кристаллогидратных образований шарообразной формы с точечными контактами между ними площадью в один ион. Полагаем, что избыточная вода равномерно распределена по объему и образует на кристаллогидратных частицах адсорбционный слой определенной толщины. Если исходить из такого предположения, то структурная прочность цементного камня на разрыв будет зависеть от сил взаимодействия между частицами кристаллогидратов, которые в первом приближении равны средней силе связи двух взаимодействующих ионов на поверхности кристаллогидратов и могут быть определены по формуле Кулона*:

$$F_{\text{ср}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_1 r_0^2}, \quad (11.1)$$

где q_1 и q_2 — заряды взаимодействующих ионов на поверхности кристаллогидратных образований; ϵ_1 — относительная диэлектрическая проницаемость жидкой фазы между кристаллогидратными образованиями; $\epsilon_1 = f(r_0)$; r_0 — расстояние между центрами ионов, расположенных на поверхности кристаллогидратных образований.

* Приведенные ниже расчетные зависимости получены В. В. Капановым.

Если r_1 и r_2 — радиусы поверхностных ионов в месте их контактного взаимодействия; h — толщина прослойки жидкой фазы между ними, тогда

$$r_0 = r_1 + r_2 + h. \quad (11.2)$$

Толщину прослойки h можно рассчитать по зависимости

$$h = \frac{2(V_B - V_T) V_{отн}}{k S_{но}}, \quad (11.3)$$

где V_B и V_T — объемы воды затворения и химически связанной с продуктами гидратации цемента соответственно; $V_{отн}$ — относительное количество воды, образующей сферические гидратные слои толщиной $h/2$ от общего ее количества в цементном геле; $V_{отн} = 0,876$; $k = 1,02—1,10$ — поправочный коэффициент на сферичность слоя воды; $S_{но}$ — удельная поверхность кристаллогидратных образований.

Прочность связей на разрыв в структуре цементного камня, зависящую от его плотности и химической активности цемента, можно выразить в виде

$$R_{цр} = F_{ср} N, \quad (11.4)$$

где N — количество частиц и соответственно контактов между ними, приходящееся на единицу площади поперечного сечения образца. Оно может быть определено по зависимости

$$N = \frac{1}{\pi (r_{ср} + h/2)^2}, \quad (11.5)$$

где $r_{ср}$ — средний радиус кристаллогидратных образований.

Внося в (11.3) значения из (11.1) и (11.2), а также принимая $k = 1,06$ и $V_{отн} = 0,876$, получим аналитическое выражение для активности портландцемента при растяжении [68]:

$$R_{цр} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_1 \left[1,65 \frac{V_B - V_T}{S_{но}} + r_1 + r_2 \right]^2}. \quad (11.6)$$

Энергию взаимодействия между двумя ионами определяют по формуле

$$|E_i| = \frac{q_1 q_2}{\epsilon_1 r_0} \text{ или } |E_i| r_0 = \frac{q_1 q_2}{\epsilon_1}. \quad (11.7)$$

Подставив (11.7) в формулу (11.6) и полагая, что $r_1 \sim r_2 = r_{ср}$ и $r_1 + r_2 = 2r_{ср}$, получим окончательно:

$$R_{цр} = \frac{|E_i| r_0}{4\pi\epsilon_0 \left[1,65 \frac{V_B - V_T}{S_{но}} + 2r_{ср} \right]^2}. \quad (11.8)$$

Зависимости энергии взаимодействия между двумя ионами (E_{1-1} — однозарядными, E_{2-2} — двухзарядными и E_{1-2} — однозарядного с двухзарядным) от их значения и средней диэлектрической проницаемости $\epsilon_1 = \epsilon_{\text{ср}}$, по данным работы [68], приведены в табл. 11.1.

ТАБЛИЦА 11.1. ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ($E_i \cdot 10^{20}$ Дж) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАССТОЯНИЯ ($r_0 \cdot 10^{10}$, м) И $\epsilon_{\text{ср}}$

$r_0 \cdot 10^{10}$, м	2	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
$\epsilon_{\text{ср}}$	1,8	1,89	2,66	9,66	16,87	24,5	31,4	37,4	43	50,1	57,3
E_{1-1}	64	29,7	11,7	1,99	0,85	0,45	0,31	0,22	0,17	0,13	0,10
E_{2-2}	257	119	45,2	7,96	3,42	1,80	1,23	0,88	0,67	0,51	0,40
E_{1-2}	123	59,4	22,6	3,98	1,71	0,90	0,61	0,44	0,33	0,25	0,20

Формула (11.8) показывает, что количество воды затворения влияет при прочих равных условиях не только на образование макроструктурных пор в цементном камне, но и на плотность упаковки кристаллогидратов в нем, диэлектрическую проницаемость жидкой фазы и на другие микроструктурные характеристики, определяющие в совокупности прочность цементного камня — потенциальную активность портландцемента.

Формула (11.8) отражает также кинетику твердения цементного камня, нарастания его прочности, так как содержит параметры, зависящие от времени гидратации цемента, к которым относятся разность ($V_{\text{в}} - V_{\text{г}}$), уменьшающаяся с увеличением объема связанной воды $V_{\text{г}}$, количества кристаллогидратных образований N и их удельных поверхностей $S_{\text{но}}$. Аналогичную закономерность выражает формула (5.12) для определения прочности цементного камня при сжатии, описывающая кинетику его упрочнения с изменением количества свободных молекул воды и центров кристаллизации, т. е. количества кристаллогидратных образований.

Расчет по формуле (11.8) дает вполне реальные значения активности портландцемента при растяжении. Так, например, при $N = 1,1 \cdot 10^{12}$, толщине водных прослоек $h = 5,6 \text{ \AA}$ и $2,8 \text{ \AA}$, соответствующих двум и одной молекуле воды ($B/C = 0,4$ и $0,3$), среднем расстоянии между однозарядными поверхностными ионами (в конце гидра-

тационного твердения при $B/C=0,25$), равном $1,2 \text{ \AA}$, $r_{\text{ср}}=1,4 \text{ \AA}$ и $\varepsilon_{\text{ср}}=3,36$; 2,1 и 1,9 (по интерполяции данных табл. 11.1), величина $R_{\text{цр}}$ выражается значениями: 1,1; 3,8 и 8,5 МПа.

Максимальная активность портландцемента достигается при непосредственном контактном взаимодействии поверхностных ионов, т. е. — $h=0$ и $\varepsilon_1=1$. В этом случае при среднем размере кристаллогидратов $95 \text{ \AA}$ [163] $R_{\text{цр}}=32 \text{ МПа}$.

При исследовании механических свойств горных пород в работе [142] показано, что чем выше предел их прочности при сжатии, тем меньше отношение предела прочности на растяжение к пределу прочности при сжатии. Для большинства плотных каменных пород это отношение меняется в пределах от 0,1 до 0,05. Если $R_{\text{цр}}=3,8$ и 8,5 МПа, активность портландцемента при деформации сжатия может быть ориентировочно определена по соотношениям $R_{\text{ц}}=3,8 : 0,1=38 \text{ МПа}$ и $R_{\text{ц}}=8,5 : 0,085=100 \text{ МПа}$. В предельном случае при $R_{\text{цр}}=32 \text{ МПа}$ величина $R_{\text{ц}} \approx 32 : 0,05=640 \text{ МПа}$, что согласуется с данными, приведенными в работах [157, 159, 166, 167].

Такое значительное различие в величинах активности цемента при сжатии и растяжении объясняется тем, что силы связи между отдельными кристаллогидратами в последнем случае убывают с увеличением нагрузки, а при сжатии возрастают. Уменьшение сил взаимодействия с увеличением нагрузки сопровождается постепенным снижением модуля упругости и соответствующим падением прочности на разрыв. При сжатии модуль упругости увеличивается и вместе с этим должна расти и прочность.

Таким образом, можно заключить, что способы уплотнения цементного геля влияют в равной мере как на прочность бетона, так и на функционально связанную с ней активность портландцемента, т. е. микро- и макроструктурную плотность упаковки твердой фазы в цементном камне. Эта взаимозависимость лежит в основе всех формул прочности бетона, выражающих, по существу, прочность цементного камня в функции от $R_{\text{ц}}$ и B/C . По этой причине двухпараметровые аналитические зависимости не могут быть применены для легких бетонов, так

как кроме всего прочего значительное влияние на прочность бетона оказывают механические и деформационные свойства пористых заполнителей.

11.3. ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ БЕТОНА

Бетон является сложным гетерогенным материалом, поведение которого под нагрузкой можно рассматривать как поведение двухкомпонентной системы: на макроуровне — «заполнитель — раствор» и мезоуровне — «заполнитель — цементный камень».

Вследствие различия в физико-механических свойствах составляющих бетона в процессе твердения цементного геля возникает внутреннее поле напряжений, распределение которых не подчиняется законам сплошных сред. Значительное влияние на неоднородность поля напряжений оказывают форма, рельеф и чистота поверхности зерен заполнителя, гранулометрический состав и содержание его в бетоне. В связи с этим прочность сцепления заполнителя с цементным камнем существенно влияет на прочность бетона; она составляет 50—65% предела его прочности при растяжении, зависит от рельефа поверхности зерен заполнителя и содержания воды в цементном геле.

При исследовании структуры цементного камня как сплошной среды, в которую вкраплены шарообразные тела различной плотности (от гранита до воздуха), определено [58], что вблизи малых неоднородностей, расположенных на границе с большими неоднородностями, локальные напряжения могут превосходить в 9 раз сжимающие. При низком пределе прочности материала он может разрушиться одновременно от разрыва в направлении приложения внешней нагрузки и раздробления перемычек между пора́ми (пустотами) в направлении, перпендикулярном к действию нагрузки. Поэтому материал с пора́ми разного размера менее прочен, чем с пора́ми одного размера.

Как следует из исследований на модели (см. рис. 11.1), процесс микроразрушений цементного камня проходит через две стадии, выражающиеся уплотнением и разуплотнением его микроструктуры. Аналогичным образом происходит деструкция мелкозернистого (песчаного) бетона, являющегося относительно более однородным материалом, чем бетон с крупным заполнителем.

Крупный заполнитель кардинально изменяет кинетику микроразрушений бетона. Если мысленно внести в модель, изображенную на рис. 11.1, включения, имитирующие зерна крупного заполнителя, тогда между ними и двухслойными дисками следует поместить силы связи сцепления C^3 , меньшие по величине, чем C_1 и C_2 . При таком дополнении модели под влиянием внешней сжимающей нагрузки процесс микротрещинообразования бетона будет характеризоваться четырьмя стадиями.

На первой стадии (при начальном нагружении) произойдет уплотнение кристаллогидратной структуры цементного камня и по мере роста уровня обжатия возникнут градиенты напряжения в контактных связях C_3 , которые приведут к их разрыву, т. е. к образованию микроразрушений в этих зонах и нарушению сцепления между ними (вторая стадия). Включения, лишенные связей сцепления, с дальнейшим увеличением внешней нагрузки будут сминать прослойки цементного камня (разделяющие включения), т. е. произойдет кажущееся его уплотнение за счет разрушения стенок пор (третья стадия). Эта стадия деструкции является подготовительной, способствующей наступлению прогрессирующего процесса разуплотнения всей системы (четвертая стадия), ведущего к разрушению структуры цементного камня и отделению от него в первую очередь более крупных включений.

Поведение модели при сжатии согласуется с результатами исследований кинетики разрушения бетона [33, 44, 71, 114] и подтверждает правильность высказанного положения о том, что стадиям разрушения бетона всегда предшествует стадия уплотнения. Это положение устраняет известные противоречия, при которых считают, что процесс разуплотнения бетона должен происходить в период продолжающегося уменьшения его объема при сжатии.

При исследовании шлифов бетона обнаружено [164], что даже перед его разрушением в крупном высокопрочном заполнителе трещин мало и они не влияют на прочность конгломератного материала. Зерна заполнителя обычно разрушаются после образования сети трещин в цементном камне. Трещины сцепления возникают еще в процессе усадки цементного камня, т. е. до нагружения бетона преимущественно в контактах с крупными зернами.

ми заполнителя, на поверхности которых наблюдается большое скопление пузырьков воздуха. Под нагрузкой трещины сцепления прогрессируют, одновременно они появляются в прослойках цементного камня между зернами заполнителя, и при их объединении в общую систему с определенной ориентацией по отношению к приложенной нагрузке бетон разрушается.

Влияние зерен крупного заполнителя на кинетику микроразрушений бетона может сказаться различно, так как это зависит от соотношения прочностей и модулей упругости цементного камня R_k , E_k и заполнителя $R_{kз}$, $E_{kз}$. При достаточно высоких значениях R_k , $R_{kз} \geq R_k$ и $E_{kз} \gg E_k$ разрушение бетона может происходить как от раскалывания заполнителя и разрыва цементного камня, так и вследствие нарушения сцепления между ними (бетон на плотном заполнителе). Если же $R_k \gg R_{kз}$ и $E_k > E_{kз}$, то разрушение произойдет в результате раздробления зерен заполнителя и раскалывания цементного камня (легкие бетоны на пористом заполнителе). Эти деструктивные процессы могут проявляться отдельно в определенной последовательности или одновременно в зависимости от деформативных и механических свойств составляющих.

Уровень напряжения R_t^0 , соответствующий началу образования микротрещин, характеризует предельное состояние структуры бетона при определенных деформативных и прочностных свойствах [32]. Из рис. 11.3 следует, что R_t^0 соответствует максимальному уменьшению объема образца бетона, обусловленного сжатием кристаллогидратных образований. С увеличением нагрузки деструкция материала прогрессирует и при восстановлении его объема до первоначальной величины ($\Delta Q = 0$) процесс возникновения микротрещин достигает глобального развития при некотором уровне напряжения R_t^v , характеризующем верхнюю условную границу микротре-

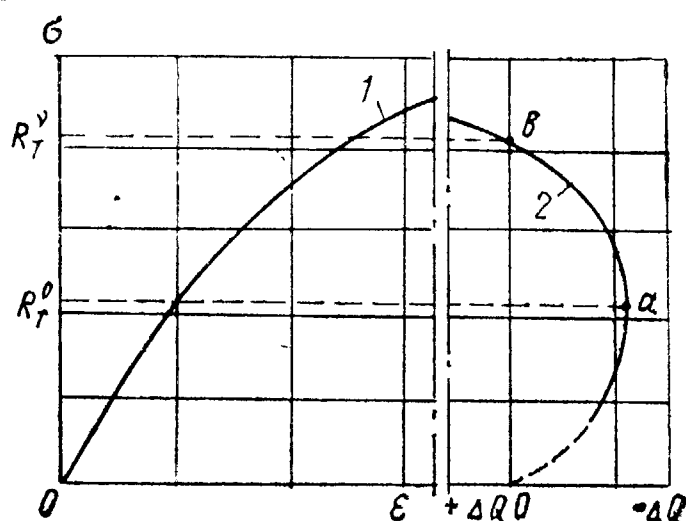


Рис. 11.3. Диаграммы сжатия σ — ϵ (1) и изменение объема бетона при микротрещинообразовании (2)

щинообразования (по существу, предел прочности бетона).

Связующим звеном между пределом упругости и началом процесса образования трещин может служить структурный коэффициент бетона $K=f\left(\frac{E_{кз}}{E_к}, \frac{V_{кз}}{V_б}\right)$, который предопределяет влияние как бы наследственных факторов на предельные напряжения при трещинообразовании. С увеличением относительного количества крупного заполнителя $V_{кз}$ (в долях единицы) значение $R_т^o$ снижается вследствие больших деформаций, возникающих в прослойках цементного камня, поэтому $R_т^o$ зависит от состава бетона.

Отношение $R_т^o/R_{пр}$ для образцов раствора выше, чем для бетона на том же растворе, и в этом случае $R_т^o/R_{пр}$ бетона может отражать влияние параметров $E_{кз}/E_{рс}$ и $V_{кз}/V_б$ на уровень напряжения, при котором начинается микротрещинообразование. В связи с изложенным суммарный коэффициент концентрации напряжения $K_c=(K_p+K)$, где K_p — коэффициент концентрации от усадки, может быть определен как отношение $\frac{R_{пр.рас}}{R_т^o_б}$.

ТАБЛИЦА 11.2. ЗАВИСИМОСТЬ K_c ОТ ХАРАКТЕРИСТИК СОСТАВА БЕТОНА [103]

Вид бетона	r_R	$R_{пр}$, МПа	$R_т^o/R_{пр}$	$K_c=R_{пр.рас}/R_т^o_б$
Песчаный На гранитном щебне	—	90	1	1
	2	78,5	0,49	2,33
	1,60	74,3	0,47	2,58
	1,25	74,4	0,46	2,64

Из табл. 11.2 видно, что с уменьшением r_R — коэффициента раздвижки щебня (отношение объема раствора к объему пустот в щебне), значения K_c возрастают, а $R_т^o/R_{пр}$ снижаются, т. е. увеличение содержания щебня ускоряет начало образования трещин.

Для оценки внутреннего поля напряжения структуры бетона при сжатии может быть использована его аналоговая модель, состоящая из матрицы — растворной части и равномерно распределенных по всему ее объему вклю-

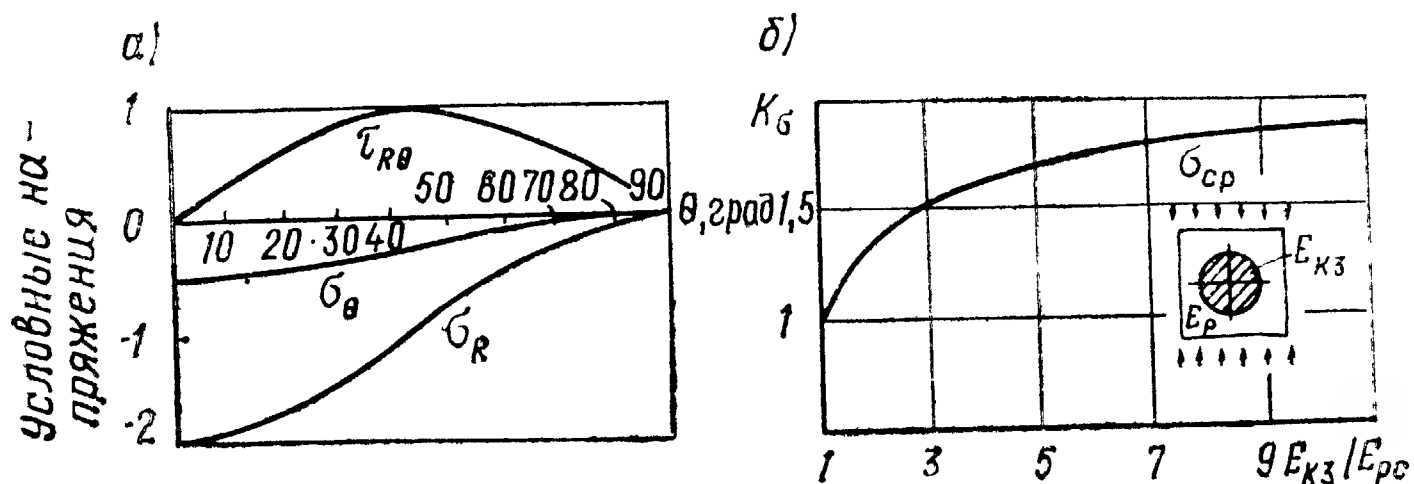


Рис. 11.4. Распределение напряжений

а — на поверхности раздела «матрица — включение»; б — зависимость k_σ от $\frac{E_{кз}}{E_{рс}}$

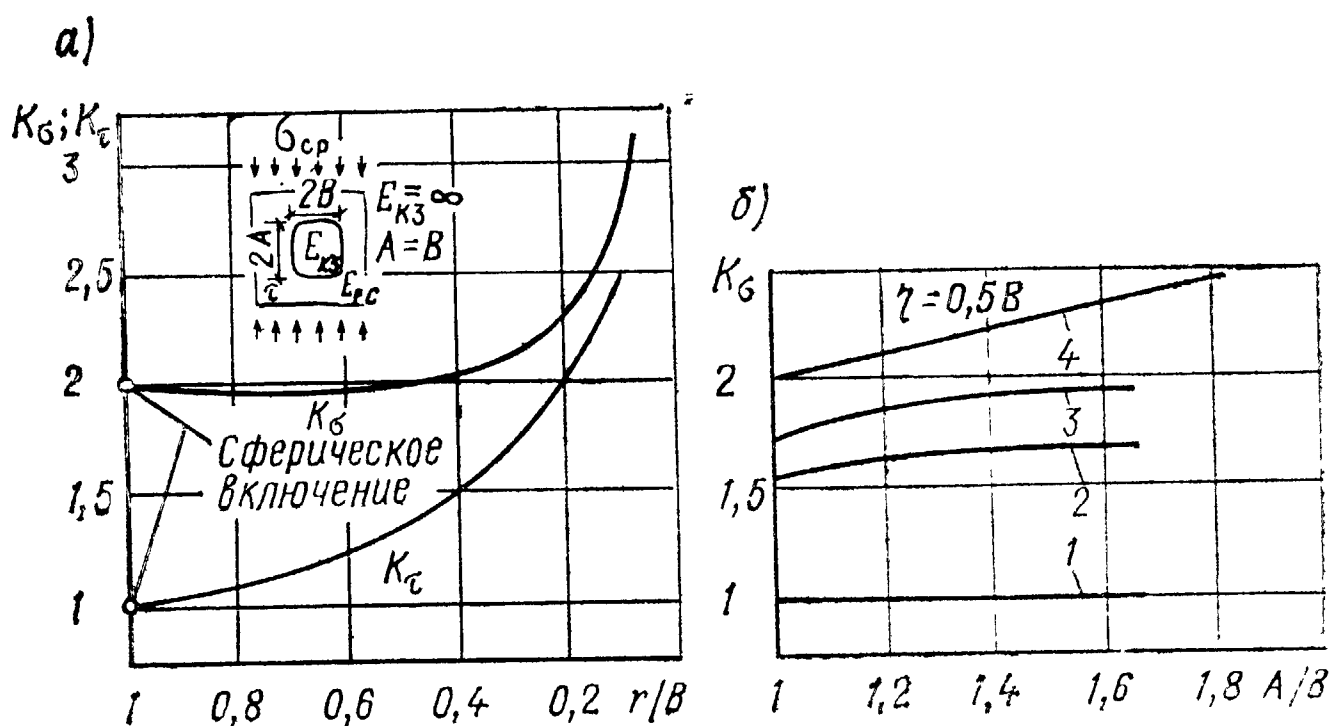


Рис. 11.5. Зависимость k_σ и k_τ

а — от углового радиуса r ; б — от геометрии включений: 1, 2, 3 и 4 — $\frac{E_{кз}}{E_{ср}}$ равные 1, 4, 8 и ∞ соответственно

чений сферической формы, одинакового диаметра, имитирующих зерна крупного наполнителя. На основании такой модели показано [23], что если модуль упругости включения $E_{кз} = \infty$, то при одноосном сжатии на сферической границе раздела «матрица — включение»: нормальные σ_R , тангенциальные σ_θ и касательные $\tau_{R\theta}$ напряжения могут быть при $\mu_{п} = 0,2$ выражены уравнениями:

$$\begin{aligned} \delta_R &= \delta_{ср} (1 + \cos 2\theta); & \delta_\theta &= 0,25\delta_{ср} (1 + \cos 2\theta); \\ \tau_{R\theta} &= \delta_{ср} \sin 2\theta, \end{aligned} \quad (11.9)$$

где $\sigma_{ср}$ — среднее сжимающее напряжение; θ — сферическая координата.

Значения радиальных напряжений для большого диапазона соотношений $E_{кз}/E_{рс}$ при условии, что $E_{кз} \geq E_{рс}$ и $\mu_{п}=0,2$, можно определить зависимостью

$$\delta_R = \delta_{ср} \frac{\frac{E_{кз}}{E_{рс}}}{\frac{E_{кз}}{E_{рс}} + 1} (1 + \cos 2\theta). \quad (11.10)$$

Согласно формуле (11.10), коэффициент концентрации нормальных напряжений $K_{\sigma} = \sigma_{R \max}/\sigma_{ср}$ приближается к 2 по мере роста $\frac{E_{кз}}{E_{рс}}$ от 1 до ∞ (рис. 11.4, б). При этом наиболее существенное увеличение K_{σ} достигается при условии

$$1 \leq \frac{E_{кз}}{E_{рс}} \leq 4.$$

Изменение формы включения от сферической к кубической способствует неограниченному увеличению K_{σ} . График K_{σ} и концентрации касательных напряжений $K_{\tau} = \tau_{\sigma\theta \max}/\sigma_{ср}$ (рис. 11.5, а) свидетельствуют о резком увеличении K_{σ} при значении углового радиуса $r \leq 0,2 B$ (где B — длина ребра куба) и зависимости K_{τ} от r на всем интервале уменьшения r/B . Крупность включений также влияет на концентрацию напряжений. Увеличение высоты ребра A прямоугольного параллелепипеда (рис. 11.5, б) вызывает линейный рост K_{σ} , если $E_{кз}/E_{рс} = \infty$. При $E_{кз}/E_{рс} = 4$ значение K_{σ} медленно возрастает с увеличением A/B , а затем при $A/B > 1,4$, остается постоянным. Аналогично изменяется K_{σ} , если $E_{кз}/E_{рс} = 8$; в этом случае характерная точка, после которой K_{σ} имеет постоянные значения, соответствует $A/B \sim 1,6$. Если упругие свойства составляющих идентичны, то задача упрощается, так как мы уже имеем дело с однородным изотропным твердым телом, к которому приложена равномерно распределенная сжимающая нагрузка: здесь $K_{\sigma} = 1$ независимо от A/B .

Слабым звеном в системе «матрица — включение» является поверхность их раздела, где образуются микротрещины, нарушающие сцепление двух составляющих. Микротрещинообразование обусловлено наличием растя-

гивающих напряжений в экваториальной полости включений, близких по значениям к пределу прочности при растяжении растворной части (матрицы). Если эти напряжения принять за критерий начала микроразрушений бетона, нормальное напряжение растяжения σ_{R_p} можно выразить зависимостью:

$$\sigma_{R_p} = -0,186\sigma_{cp} \alpha_{кз}. \quad (11.11)$$

Коэффициент $\alpha_{кз}$ учитывает взаимодействие заполнителей и растворной части при различных относительных объемных содержаниях и модульных соотношениях составляющих бетона. При соблюдении граничных условий $\frac{E_{кз}}{E_{рс}} \geq 1$ $\alpha_{кз} \geq \frac{\lambda-1}{\lambda+1}$ (где $\lambda = \frac{G_{кз}}{G_{рс}}$; $G_{кз}$ и $G_{рс}$ — модули сдвига заполнителя и растворной части) и $V_{кз} = 0$, коэффициент $\alpha_{кз}$ может быть выражен в виде

$$\alpha_{кз} = \frac{2 \frac{E_{кз}}{E_{рс}} V_{кз}}{\sqrt{\frac{E_{кз}}{E_{рс}} (1 + 2V_{кз})}}. \quad (11.12)$$

После подстановки (11.12) в выражение (11.11) получим:

$$\sigma_{R_p} = -0,322\sigma_{cp} \frac{\frac{E_{кз}}{E_{рс}} V_{кз}}{\sqrt{\frac{E_{кз}}{E_{рс}} (1 + 2V_{кз})}};$$

заменяв σ_{R_p} на R_p — предел прочности бетона при растяжении, а σ_{cp} на R_t^0 , будем иметь:

$$R_t^0 = -2,8R_p \frac{\sqrt{\frac{E_{кз}}{E_{рс}} (1 + 2V_{кз})}}{\frac{E_{кз}}{E_{рс}} V_{кз}}. \quad (11.13)$$

Как следует из табл. 11.3, с увеличением содержания крупного заполнителя R_p сначала возрастает до некоторого предела, соответствующего оптимальному насыщению бетона заполнителем, а затем снижается. Формула (11.13) не учитывает в явном виде влияние формы заполнителя; эту функцию выполняет R_p , хотя для реаль-

ТАБЛИЦА 11.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ R_t^o В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПАРАМЕТРОВ

$E_{кз},$ МПа	$E_{рс},$ МПа	$R_p,$ МПа	$(B/C)_б$	$V_{кз}$	$R_{сж},$ МПа	$R_t^o,$ МПа	
						экспери- ментальные значения	расчетные значения
63 000	20 000	3,6	0,54	0,30	37,4	24,8	25,2
		4,8		0,48		22,4	22,3
		4,4		0,54		17,9	17,9
		2,6	0,65	0,65	33	18,3	18,5
		3,4		0,41		11,8	12
		3,3		0,51		14,3	14,6

ных соотношений составляющих бетона влияние формы невелико.

Предел прочности бетона оптимальных составов при растяжении может быть определен по известной эмпирической зависимости:

$$R_p = C_p \sqrt[3]{R_{сж}^2}. \quad (11.14)$$

Для бетона марок 300 и более $C_p = 0,375$, а при более высоких марках $C_p = 0,278$.

Удовлетворительное согласование расчетных значений R_t^o с экспериментальными данными (см. табл. 11.3) свидетельствует о применимости формулы (11.13) для определения R_t^o еще на стадии расчета состава бетона путем подбора его составляющих по их механическим и деформативным свойствам.

Формулу (11.13) можно использовать при определении R_t^o для легкого и песчаного бетонов. В последнем случае вместо $\frac{E_{кз}}{E_{рс}}$, $V_{кз}$ и R_p в формулу (11.13) должны

быть подставлены значения $\frac{E_{мз}}{E_k}$; $V_{мз}$ — содержание в растворе песка и $R_{рк}$ — прочность цементного камня при растяжении. Исследования прочности и деформаций аглопоритобетона на кварцевом песке показали, что с уменьшением B/C цементного геля в 1,45 раза R_t^o возросла в 1,22 раза. Повторное вибрирование через 30 мин после первичного уплотнения бетонной смеси повысило

R_T^o на 24%, а увеличение расхода цемента с 306 до 580 кг/м³ способствовало росту R_T^o на 60% при практически неизменном отношении $R_T^o/R_{пр}$. При прочих равных условиях аглопоритобетон характеризуется более высокими значениями R_T^o , чем бетон на плотном щебне вследствие более высокой прочности цементного камня в первом случае.

11.4. ПРОЧНОСТЬ БЕТОНА

Прочность бетона при сжатии зависит при данной активности цемента от механических и деформативных свойств цементного камня и заполнителя, концентрации их в единице объема материала, прочности сцепления, а также от формы и крупности зерен заполнителя. Прочность бетона на плотных заполнителях принято выражать как функцию от активности цемента и водоцементного отношения без учета влияния крупности зерен заполнителя его прочности и упругих свойств. Правомерность такой взаимосвязи многократно подтверждена экспериментами. Между тем попытки описать прочность бетонов на пористых заполнителях (легких бетонов) аналогичными зависимостями оказались безуспешными, а поэтому для каждого вида заполнителя подбирают корреляционные зависимости, по которым с различной степенью точности рассчитывают предполагаемую прочность легкого бетона. Если на прочность обычного бетона влияет, как уже отмечено, ограниченное число факторов, то прочность легких бетонов определяется всеми перечисленными выше характеристиками его составляющих.

Если исходить из термодинамической теории прочности твердых тел, основанной на феноменологических представлениях, то экспериментальные значения теплоты плавления и временное сопротивление при хрупком разрыве монокристаллов являются величинами одного порядка. В связи с этим можно предположить, что изменение энергетического состояния бетона под влиянием нагрузки зависит от упругой энергии W (аккумулированной в элементарных объемах), расходуемой на образование новых поверхностей в процессе разрушения материала [24].

Если σ — напряжение, возникающее при внешней сжимающей нагрузке, а R_6 — предел прочности бетона, то можно записать:

$$W = \int_0^{R_6} \sigma d\sigma \quad (11.15)$$

и после взятия интеграла

$$W = R_6^2/2. \quad (11.16)$$

Внутренняя энергия материала может изменяться при передаче ему некоторого количества тепла ΔQ ; при отсутствии объемной деформации будем иметь

$$dW = \Delta Q.$$

Величина ΔQ связана с энтропией материала S_3 соотношением

$$dS_3 = \frac{\Delta Q}{T}. \quad (11.17)$$

Таким образом, в первом приближении можно считать, что прочность материала связана с энергетическим состоянием его структуры и энтропией. Полагая, что на системы стохастического (случайного) сложения, состоящие из большого числа элементов, можно распространять понятия статистической физики, и приняв, что вероятность изменения энергетического микросостояния (прочности) системы W пропорциональна ее энтропии, можем написать:

$$\frac{dW}{W} = \alpha_{пр} k_3 dS_3, \quad (11.18)$$

где $\alpha_{пр}$ и k_3 — коэффициенты пропорциональности.

Если рассматривать бетон на макроуровне как двухкомпонентный материал с объемными концентрациями растворной части (матрицы) $V_{рс}$ и включений $V_{кз}$, тогда при постоянных объеме и температуре изменение энтропии бетона можно выразить в следующем виде:

$$dS_3 = d \left(\frac{V_{рс}}{V_{рс} + \frac{C_{кз}}{C_{рс}} V_{кз}} \right), \quad (11.20)$$

где $C_{кз}$ и $C_{рс}$ — удельные теплоемкости включений и матрицы соответственно.

Предполагая, что $C_{кз} \approx C_{рс}$ и $V_{кз} \approx 1 - V_{рс}$, получим:

$$dS_3 \approx dV_{рс}. \quad (11.21)$$

В таком случае изменения состояний бетонов при различных объемных концентрациях его составляющих определяются как

$$\int_{W_{pc}}^{W_6} \frac{dW}{W} = \alpha_{пр} k_3 \int_1^{V_{pc}} dV_{pc}. \quad (11.22)$$

После взятия интеграла будем иметь

$$\ln W_6 - \ln W_{pc} = -\alpha_{пр} k_3 V_{кз}. \quad (11.23)$$

Отсюда нетрудно перейти к прочности бетона, приняв в расчет, согласно (11.16), что $W_{pc} = \frac{R_{pc}^2}{2}$ и $W_6 = \frac{R_6^2}{2}$:

$$\ln \frac{R_6^2}{2} - \ln \frac{W_{pc}^2}{2} = -\alpha_{пр} k_3 V_{кз}, \quad (11.24)$$

или

$$\frac{R_6}{R_{pc}} = e^{-\frac{\alpha_{пр}}{2} k_3 V_{кз}}. \quad (11.25)$$

Разложив функцию (11.25) в ряд Тейлора и ограничив его двумя первыми членами, получим

$$\frac{R_6}{R_{pc}} = 1 - \frac{\alpha_{пр}}{2} k_3 V_{кз}, \quad (11.26)$$

или

$$R_6 = R_{pc} \left(1 - \frac{\alpha_{пр}}{2} k_3 V_{кз} \right). \quad (11.27)$$

Согласно выражению (11.27), прочность при сжатии двухкомпонентного материала определяется прочностью матрицы, ослабленной нарушением ее сплошности включениями и внутренним полем напряжений, характеризуемым коэффициентам $\alpha_{пр}$ и k_3 . Совокупность этих факторов способствует снижению прочности бетона. Учитывая сказанное, примем, что $\frac{\alpha_{пр}}{2} = \frac{\alpha_0}{k_{сц}}$, где α_0 и $k_{сц}$ соответственно коэффициенты, определяющие влияние структурной неоднородности матрицы и прочность ее сцепления с включениями.

Если σ_{pc} и $\sigma_{кз}$ — напряжения в растворной части и крупном заполнителе, то максимальные их величины не могут превосходить напряжения, возникающие в одном

из компонентов бетона. Если $R_{кз} > R_{рс}$ и $E_{кз} > E_{рс}$, то разрушение бетона при сжатии происходит в основном по растворной части, т. е. цементному камню, причем, как это было показано, трещины зарождаются на поверхности раздела «цементный камень—заполнитель». При $R_{кз} \leq R_{рс}$ и $E_{кз} \leq E_{рс}$ вследствие повышенных деформативных свойств пористого заполнителя напряжения распределяются таким образом, что в процессе деформирования бетона бóльшую часть нагрузки воспринимает раствор, в связи с чем его несущая способность исчерпывается при меньших предельных напряжениях, чем в бетоне на плотном заполнителе. Этим обуславливается разрушение легкого бетона как по раствору, так и заполнителю.

На этом основании средние результирующие напряжения можно выразить равенством:

$$\sigma_{рсз} = \sigma_{рс} \pm \sigma_{кз}. \quad (11.28)$$

Знак плюс относится к бетону на плотном заполнителе ($R_{кз} > R_{рс}$, $E_{кз} > E_{рс}$), а знак минус — на пористом заполнителе ($R_{кз} \leq R_{рс}$, $E_{кз} \leq E_{рс}$).

Коэффициент α_0 , характеризующий взаимовлияние деформации от внешней нагрузки матрицы и включений, может быть выражен отношением:

$$\alpha_0 = \varepsilon_{\min} / \varepsilon_{\max}. \quad (11.29)$$

Для бетона на пористом заполнителе $\varepsilon_{\min} = \frac{\sigma_{рсз}}{E_{рс}} = \frac{\sigma_{рс} - \sigma_{кз}}{E_{рс}}$, или в предельном случае $\varepsilon_{\min} = \frac{R_{рс} - R_{кз}}{R_{рс}}$. Учитывая условие совместности деформаций, а именно: $\frac{\sigma_{рс}}{E_{рс}} = \frac{\sigma_{кз}}{E_{кз}}$, имеем $\sigma_{кз} = \sigma_{рс} \frac{E_{кз}}{E_{рс}}$. В таком случае, согласно 11.28, можно написать: $\sigma_{рсз} = \varepsilon_{рс} (E_{рс} - E_{кз})$, отсюда $\varepsilon_{рс} = \frac{\sigma_{рсз}}{E_{рс} - E_{кз}}$ и в предельном случае $\varepsilon_{рсз} = R_{рс}$. Следовательно, $\varepsilon_{\max} = \frac{R_{рс}}{E_{рс} - E_{кз}}$. Подставляя значения $\varepsilon_{\min}$ и $\varepsilon_{\max}$ в (11.29) для бетона на пористом заполнителе, получим

$$\alpha_0 = \frac{R_{рс} - R_{кз}}{R_{рс}} \frac{E_{рс} - E_{кз}}{E_{рс}}. \quad (11.30)$$

Аналогичным образом определяем значения $\varepsilon_{\min}$ и $\varepsilon_{\max}$ для бетона на плотном заполнителе и после подстановки в (11.29) имеем

$$\alpha_0 = \frac{E_{pc}}{E_{pc} + E_{kz}} \frac{R_{pc}}{R_{pc} + R_{kz}}. \quad (11.31)$$

При внесении в выражение (11.27) коэффициента $k_{сц}$ и соответствующих значений α_0 из (11.30) и (11.31), получим два уравнения прочности бетона:

на плотном заполнителе при $E_{kz} > E_{pc}$ и $R_{kz} > R_{pc}$

$$R_b = R_{pc} \left[1 - \frac{k_z}{k_{сц}} V_{kz} \frac{R_{pc}}{R_{pc} + R_{kz}} \frac{E_{pc}}{E_{pc} + E_{kz}} \right]; \quad (11.32)$$

на пористом заполнителе при $E_{kz} \leq E_{pc}$ и $R_{kz} \leq R_{pc}$

$$R_b = R_{pc} \left[1 - \frac{k_z}{k_{сц}} V_{kz} \frac{R_{pc} - R_{kz}}{R_{pc}} \frac{E_{pc} - E_{kz}}{E_{pc}} \right]. \quad (11.33)$$

Аналогичные формулы без множителя $\frac{K_z}{K_{сц}}$ получены автором при несколько отличных от приведенного предположениях. $k_{сц}$ находится в прямой зависимости от X цементного геля и в диапазоне от 0,876 до 1,65 изменяется в пределах от 0,95 до 0,6 (рис 11.6, а).

Значения коэффициента k_z зависят от концентрации (насыщения) бетона крупным заполнителем и могут быть для каждого его состава определены по величине $V_{kz} = V_{щ} D_{щ} + V_{щ} D_{щ} m_{щ} = V'_{kz} (1 + m_{щ})$.

Рассчитанные с помощью формул (11.32) и (11.33) и по результатам испытания образцов бетона на плотном и пористом заполнителях различного состава и экспериментально определенным величинам E_{pc} , E_{kz} и R_{pc} , R_{kz} , значения k_z приведены на рис. 11.6, б.

Из анализа формулы (11.32) следует, что при $E_{kz} > E_{pc}$ и $R_{kz} > R_{pc}$ крупный заполнитель оказывается недогруженным, в связи с чем прочность бетона определяется в основном прочностью цементного камня. В самом деле, если $E_{kz} \rightarrow \infty$ и $R_{kz} \rightarrow \infty$, то прочность бетона $R_b \rightarrow R_{pc}$. Этим можно объяснить общеизвестный факт, что прочность обычного бетона выражается формулами, в которых не фигурируют свойства заполнителей, т. е. они выражают, по существу, прочность цементного камня при данной активности цемента и B/C . Сказанное можно иллюстрировать данными (рис. 11.7), характеризующими влияние состава заполнителей, расхода цемента и воды на прочность бетона [4]. На левой ветви кри-

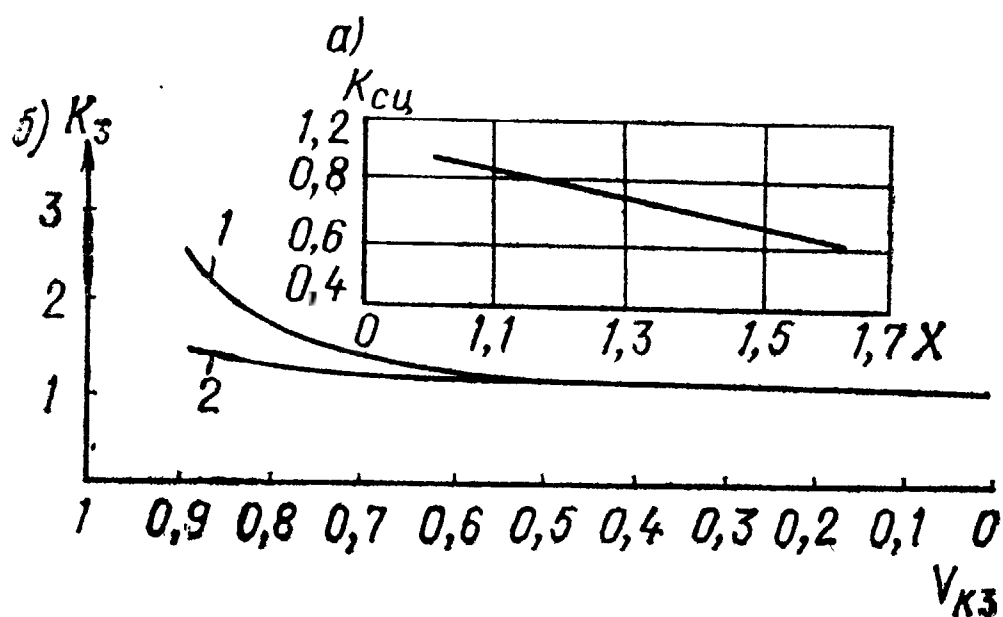


Рис. 11.6. Значения коэффициентов $k_{сц}$ (а) и k_3 (б)

1 — для пористого заполнителя; 2 — для плотного заполнителя

вой при неизменном объеме крупного заполнителя прочность бетона снижается с увеличением количества песка, а затем по мере раздвижки раствором зерен щебня (правая ветвь) наблюдается закономерный рост прочности. При этом нетрудно установить, что прочность цементного камня составляет $\sim 130\%$, а прочность растворяемых образцов — 120% прочности бетона.

Величины прочности бетона при $X=1$ и различных его составах, определенных экспериментально, могут быть с достаточной степенью точности воспроизведены расчетным путем по формуле (11.32). В этой связи рассмотрим три характерные точки на кривых прочности бетона (рис. 11.7), а именно: две на левой ветви при заполнении цементным камнем и раствором пространства между зернами щебня и одну на правой ветви кривой при раздвижке их раствором. Для первой и второй точек имеем: $V_{кз}=1 \cdot 0,67 + 0,67 \cdot 0,33 \approx 0,9$; $k_3=2,5$ и $k_{сц}=0,95$ при исходных данных: $R_k=70$ МПа; $R_{кз}=150$ МПа; $E_k=1,9 \cdot 10^4$ МПа и $E_{кз}=5,5 \cdot 10^4$ МПа. Тогда по формуле (11.32) для первой точки получим

$$R_6 = 70 \left[1 - \frac{2,5}{0,95} 0,9 \frac{70}{70 + 150} \frac{1,9}{1,9 + 5,5} \right] = 57 \text{ МПа.}$$

Для второй точки при заполнении пустот в щебне раствором: $k_3=2,5$; $k_{сц}=0,95$; $R_{рс}=60$ МПа; $E_{рс}=3,5 \times 10^4$ МПа:

$$R_6 = 60 \left[1 - \frac{2,5}{0,95} 0,9 \frac{60}{60 + 150} \frac{3,5}{3,5 + 5,5} \right] = 45 \text{ МПа.}$$

Для третьей точки при $V_{щ}=0,6$; $V_{кз}=0,6 \cdot 0,67 + 0,6 \times 0,67 \cdot 0,33 = 0,532$ по рис. 11.6, б, $k_3=1,2$, следовательно:

$$R_6 = 60 \left[1 - \frac{1,2}{0,95} 0,532 \frac{60}{60 + 150} \frac{3,5}{3,5 + 5,5} \right] = 55 \text{ МПа.}$$

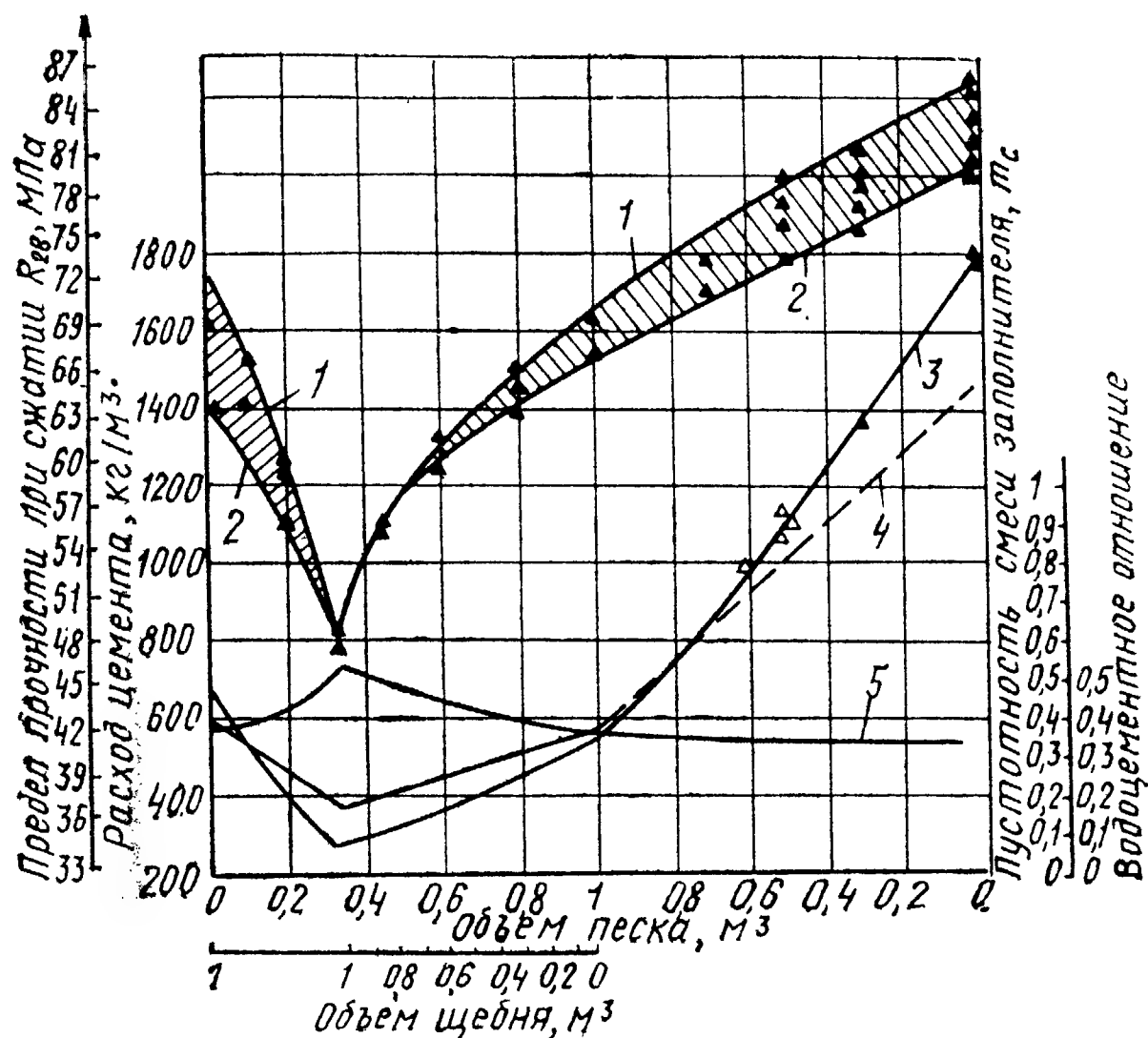


Рис. 11.7. Зависимость прочности бетона от его состава

1 и 2 — кривые прочности (между ними область разброса прочности); 3 — кривая расхода цемента в кг на 1 м³ бетона; 4 — кривая пустотности смеси заполнителей; 5 — кривая $(B/C)_6$

Сравнение вычисленных значений R_6 с данными рис. 11.7 показывает, что они хорошо согласуются друг с другом. Можно убедиться в том, что для правой кривой результаты, получаемые по формуле (11.32), близко совпадают с вычисленными значениями, по формуле прочности бетона, приведенной в работе [4].

В отличие от плотных, пористые заполнители снижают прочность бетона и тем значительнее, чем больше отличаются $E_{кз}$ и $R_{кз}$ от $E_{рс}$ и $R_{рс}$, поэтому в формулы вида $R_6 = f(R_{ц} B/C)$ необходимо ввести дополнительный параметр $C_{л}$, равный множителю в скобках формулы (11.33), и вместо $(B/C)_{ост}^6$ — истинное его значение, т. е. $(B/C)_{ост}^r$.

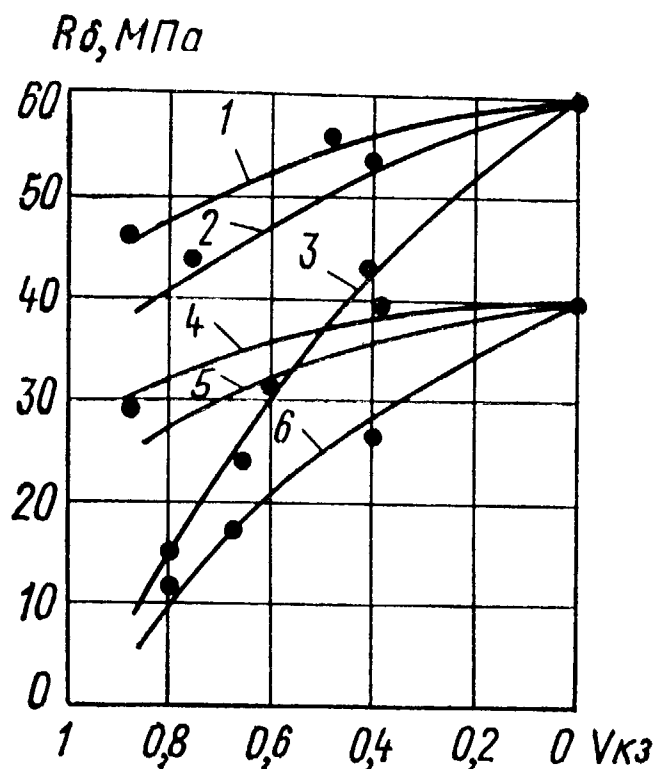
Из формулы (11.33) следует, что при $E_3 = E_{рс}$ или $R_{кз} = R_{рс}$ $C_{л} = 1$ и прочность бетона определяется прочностью раствора, на котором он приготовлен. Этот частный случай вполне реален, так как истинная прочность пористых заполнителей в бетоне значительно вы-

ше, чем при испытании дроблением. Объясняется это тем, что при определенном напряженном состоянии, из-за малых деформаций раствора, заполнитель испытывает объемное обжатие, в связи с чем воспринимает нагрузку без образования трещин. Однако вследствие неодинаковых прочностных и деформативных свойств составляющих происходит перераспределение напряжений, сопровождающееся бóльшим ослаблением материала заполнителя, чем раствора. При лавинном трещинообразовании в заполнителе напряжение воспринимается полностью раствором и только с этого момента вплоть до разрушения бетон работает как материал, ослабленный пустотами. С увеличением прочности раствора, создающего эффект обоймы, условия, при которых заполнитель играет в бетоне роль «пустот», наступают при больших сжимающих внешних нагрузках.

Здесь уместно отметить, что при подстановке в формулу (11.32) $E_{кз} = E_{рс}$ и $R_{кз} = R_{рс}$ мы не получаем равенства $R_б = R_с$, так как крупный заполнитель из плотных горных пород не может иметь свойства, близкие к свойствам цементного камня или раствора при обычных способах уплотнения бетонной смеси. Исключение составляет вибропрессованный бетон; в этом случае может оказаться, что $R_{рс} \geq R_{кз}$ и $E_{рс} \geq E_{кз}$, в связи с чем прочность бетона следует вычислять как для легкого бетона по формуле (11.33).

В отличие от других формул, аналогичных в некоторых отношениях формулам (11.32) и (11.33), в последние входят не отношения $R_{кз}/R_{рс}$ или $E_{кз}/E_{рс}$, а их произведения, при этом $E_{кз}$ и $R_{кз}$ в зависимости от влияния их на прочность бетона представлены в виде выражений: $(E_{рс} + E_{кз})$, $(R_{рс} + R_{кз})$ и $(E_{рс} - E_{кз})$, $(R_{рс} - R_{кз})$, т. е. как бы результирующих модулей упругости и прочностей составляющих двухкомпонентной системы. Прочность бетонов на плотных и пористых заполнителях нельзя к тому же выразить единой зависимостью, поскольку характер эпюр распределения средних напряжений в обоих случаях различен [65]. Формулы (11.32) и (11.33) достаточно хорошо выражают зависимость прочности бетона не только от механических и деформативных свойств составляющих, но и от водоцементного отношения. При различных значениях $K_{в.г}$ и неизменной активности цемента $R_ц$ влияние остаточного водосодержания в смеси на проч-

Рис. 11.8. Изменения прочности бетона на плотном (1, 4) и пористом (2, 3 и 5, 6) заполнителях в зависимости от расхода цемента и способа уплотнения; 1, 2, 3 и 4, 5, 6 при уплотнении вибрированием с частотами 150 и 50 Гц соответственно



ность обычного и легкого бетонов описывается семейством параллельных кривых.

Для оценки степени совпадения вычисленных по формулам (11.32 и (11.33) значений прочности с результатами испытания при сжатии образцов бетона на гранитном щебне ($E_{кз}=5,5 \cdot 10^4$ МПа; $R_{кз}=150$ МПа), вулканическом туфе ($E_{кз}=5,5 \cdot 10^4$ МПа; $R_{кз}=30$ МПа) и шлаке ($E_{кз}=0,4 \cdot 10^4$ МПа; $R_{кз}=7$ МПа) при $E_{рс}=3,5 \times 10^4$ МПа, $R_{рс}=40$ и 60 МПа на рис. 11.8 приведены данные, характеризующие изменение прочности бетонов в зависимости от относительного содержания в нем крупного заполнителя, что адекватно расходу цемента. Кривые показывают, что чем слабее щебень, тем значительнее возрастает прочность бетона с увеличением расхода цемента (прочность бетона на гранитном щебне изменяется с увеличением расхода цемента несущественно), однако отсюда еще не следует, что эта мера является радикальной для достижения высокой прочности легкого бетона. Не говоря уже об экономике, расход цемента, превышающий оптимальный, снижает трещиностойкость и повышает деформации от усадки и ползучести. Как это следует из рис. 11.8, в целях повышения прочности бетонов предпочтительнее высокоактивные портландцементы и эффективные способы приготовления и уплотнения смесей с минимальным водосодержанием, позволяющие максимально использовать потенциальные свойства вяжущих. Так, например, при одном и том же расходе цемента независимо от вида крупного заполнителя

прочность бетона при $\dot{X}=1$ возрастает примерно в 1,4—1,45 раза.

11.5. ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ БЕТОНА
ОТ ЕГО СОСТАВА И УПРУГИХ СВОЙСТВ
ЗАПОЛНИТЕЛЯ

При проектировании железобетонных конструкций учитываются не только прочностные, но и деформативные свойства бетона, которые в значительной степени предопределяются модулем его упругости E_b . Модуль упругости бетона E_b обычно вычисляют по известным зависимостям вида $E_b=f(R_{сж})$ исходя из предположения, что между E_b и $R_{сж}$ существует однозначная корреляционная связь. Исследования последних лет показали, что при одинаковой прочности модуль упругости бетона меняется в широких пределах. Об этом можно также судить по изменению модуля упругости и прочности бетона [25], составы которого были рассчитаны по методике, приведенной в работе [4]. В качестве крупного заполнителя был взят гранитный щебень крупностью от 5 до 30 мм ($E_{кз}=6,5 \cdot 10^4$ МПа) и мелкий — среднезернистый кварцевый песок ($E_{мз}=7 \cdot 10^4$ МПа). Результаты расчета приведены в табл. 11.4.

Из табл. 11.4 следует, что изменение количества крупного и мелкого заполнителей влияет больше на прочность, чем на модуль упругости бетона. Крупность щебня влияет на E_b ощутимее при относительно малых объ-

ТАБЛИЦА 11.4. ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ И МОДУЛЯ
УПРУГОСТИ БЕТОНА ОТ ПАРАМЕТРОВ ЕГО СОСТАВЛЯЮЩИХ

Параметры составов бетона				R_b МПа	Модули упругости составляющих и бетона, МПа		
$(B/C)_b$	$\gamma_b, \frac{т}{м^3}$	$V_{мз}, \frac{м^3}{м^3}$	$V_{кз}, \frac{м^3}{м^3}$		E_k	$E_{рс}$	E_b
0,342	2,401	—	0,560	42,5	21 000	—	35 400
0,365	2,487	0,135	0,550	38,9	20 000	22 800	38 000
0,417	2,530	0,265	0,535	32,7	17 000	24 300	38 300
0,412	2,434	0,290	0,480	32,5	17 000	25 600	37 000
0,411	2,476	0,430	0,310	33,6	17 000	31 000	37 900
0,397	2,418	0,560	0,10	35	18 000	36 400	38 300
0,393	2,362	0,62	—	35,4	18 000	38 600	—

емах песка $V'_{мз}$, порядка 0,135—0,265. Рассчитанные составы бетона при $(B/C)_{ост} = \text{const}$ характеризуются достаточно стабильными значениями модуля упругости, которые, однако, не связаны однозначно с прочностью бетона. Поскольку фракционный состав, вид и количество крупного и мелкого заполнителей различно влияют на E_b и R_b , модуль упругости бетона нельзя вычислять только по прочности бетона, не учитывая его состав и свойства заполнителей, так как в этом случае расхождения между вычисленными и экспериментальными данными могут достигать $\pm 50\%$. Поэтому модуль упругости бетона необходимо определять по зависимостям, учитывающим характеристики его составляющих: $E_{рс}(E_k)$, $E_{кз}$ и $V_{кз}$, $V_{рс}(V_k)$.

Несмотря на прогрессивность аналитических выражений, функционально связывающих E_b с упругими параметрами заполнителя и растворной частью (цементным камнем), они не раскрывают фактического распределения напряжений между компонентами гетерогенной двухфазной системы и не учитывают влияния крупности зерен щебня [26, 56], хотя по некоторым из них в отдельных случаях достигается достаточно высокая точность при определении E_b . Например, по формулам, приведенным в работах [67, 155], среднее отклонение от экспериментальных данных не превышает ± 10 , а максимальное — составляет $\pm 35\%$.

Результаты исследований характера распределения напряжений по всему полю модели бетона показали [26], что его структурные составляющие различно участвуют в восприятии внешней нагрузки в зависимости от параметров: E_b/E_m и $F_m/F_{мод}$ (где F_m и $F_{мод}$ — площадь, занимаемая включениями и площадь фрагмента модели, насыщенного ими). Напряженное состояние матрицы достаточно полно характеризуется наличием двух областей — l и m (рис. 11.9, а), испытывающих соответственно минимальные и максимальные напряжения. Область матрицы l разгружена включениями, а область матрицы m испытывает местное перенапряжение, величина которого по оси включений, совпадающей с направлением внешней нагрузки, стремится к максимальному значению, равному $\tau_{мах.кон}$. При этом во включениях относительные напряжения оказываются выше, чем средние — $\tau_{ср}$.

Поскольку $E_b/E_m = E_{кз}/E_{рс}$, или $E_b/E_m = E_{кз}/E_k$, и $F_b/F_{мод} = V'_{кз}/V_b$ (где $V'_{кз}/V_b$ — содержание заполните-

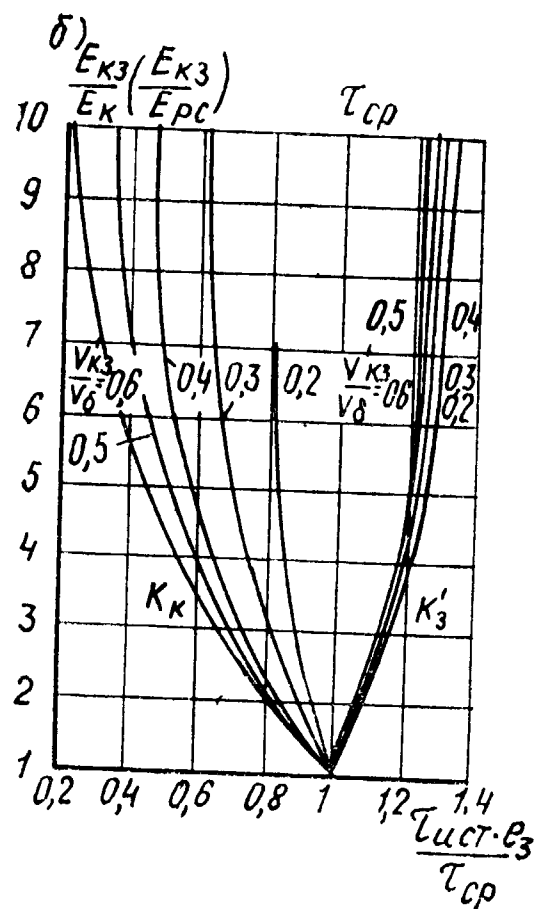
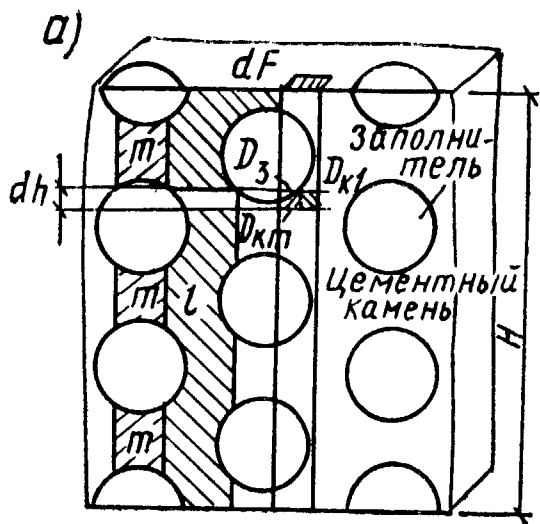


Рис. 11.9. Идеализированная модель бетона (а) и коэффициенты связи между напряжениями I и II рода k_k, k'_z (б)

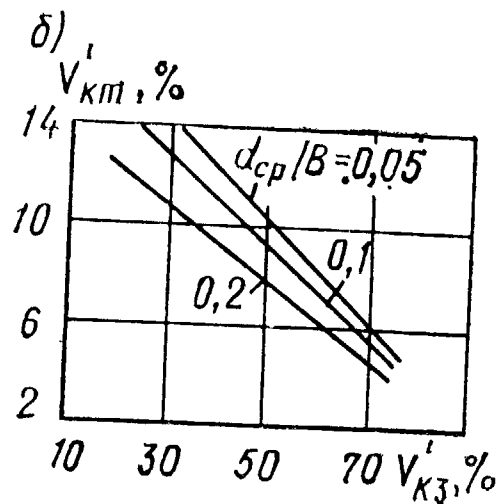
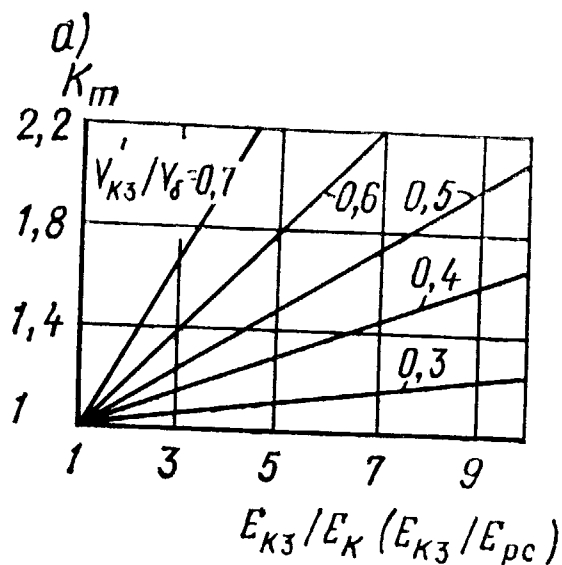


Рис. 11.10. Коэффициент связи между напряжениями I и II рода k_m (а) и изменение объема цементного камня (растворной составляющей) $V'_{кз}$ в зависимости от крупности и содержания заполнителя в бетоне (б)

лей по абсолютному объему)*, то для усредненных значений $\tau_{ист}$ в области матрицы l и в самом заполнителе можно построить графическую зависимость, описывающую $\tau_{ист.лз} = f(E_{кз}/E_k, V'_k/V_b)$ или $\tau_{ист.лз} = f(E_{кз}/E_{рс}, V'_{кз}/V_b)$ (где $\tau_{ист.лз}$ — истинные касательные напряжения). На рис. 11.9, б по оси ординат отложены значения $E_{кз}/E_{рс} (E_{кз}/E_k)$, а по оси абсцисс — относительные величины $\tau_{ист.лз}/\tau_{ср}$.

* Подразумевается отношение массы заполнителя к его истинной объемной массе, т. е. с учетом структурных пор зерен.

Положение кривых, выражающих объемное содержание заполнителей $V'_{кз}/V_б$ в бетоне, определяют при соотношениях $E_{кз}/E_{рс}$, $V'_{кз}/V_б$, значения относительных напряжений $\tau_{ист.л.з}/\tau_{ср} < 1$ в цементном камне (или растворной части) и $\tau_{ист.з}/\tau_{ср} > 1$ — в заполнителе.

Напряжения, воспринимаемые областью матрицы m цементного камня (или растворной части) для каждого значения $E_{кз}/E_{рс}$ ($E_{кз}/E_к$) и $V'_{кз}/V_б$, можно найти из графика (рис. 11.10, а), где по оси ординат отложены значения $\tau_{мах.к}/\tau_{ср}$, а по оси абсцисс — соотношения $E_{кз}/E_{рс}$ ($E_{кз}/E_к$, $V'_{кз}/V_б \tau_{мах.к}$), где $\tau_{мах.к}$ — средняя величина касательных напряжений.

Допустим, что область матрицы m ограничена объемом тела вращения радиусом $d_{ср}/4$ (где $d_{ср}$ — средний диаметр зерен заполнителя) и высотой h , равной величине раздвижки зерен заполнителя. С уменьшением их крупности и при постоянной раздвижке объем матрицы m будет уменьшаться, однако относительное содержание этих объемов возрастает. Увеличение раздвижки зерен при постоянной их крупности ведет к увеличению суммарного объема матрицы m с одновременным снижением величины $\tau_{мах.к}$.

График на рис. 11.10, б показывает изменение относительного объема матрицы цементного камня (или растворной части), воспринимающей действие $\tau_{мах.к}$ при различных количествах заполнителя и соотношениях $d_{ср}/B = 0,2—0,05$ (где B — наибольший размер сечения бетонного образца).

Графические зависимости дают достаточно полную информацию о напряжениях, воспринимаемых заполнителем и цементным камнем (или растворной частью), при любом составе бетона, соотношении упругих постоянных его компонент и изменении крупности заполнителей по отношению к размерам образцов.

Так как внутреннее поле напряжений в бетоне оценивается в сопоставлении со средними напряжениями I рода, функционально зависящих от физических параметров структуры $E_{кз}/E_{рс}$ ($E_{кз}/E_к$), $V'_{кз}/V_б$ и соотношений $\tau_{ист.з}/\tau_{ср} = k'_з$, $\tau_{ист.л.з}/\tau_{ср} = k_к$, $\frac{\tau_{мах.к}}{\tau_{ср}} = k_m$, представляется возможным выявить взаимосвязь между модулем упругости бетона и перечисленными параметрами.

Для этого рассмотрим элементарный объем бетона, определяемый площадью dF и высотой dh (рис. 11.9, а). Деформации этого объема будут равны:

$$D_b = D_{\text{ист.з}} + D_{\text{ист.л}} + D_{\text{мах.к}}. \quad (11.34)$$

Величины D_b , $D_{\text{ист.з}}$, $D_{\text{ист.л}}$, $D_{\text{мах.к}}$ — соответственно деформации бетона, заполнителя цементного камня и части цементного камня, испытывающего перенапряжения из-за взаимодействия между заполнителями. Полагая, что в пределах упругой стадии работы бетона нормальные напряжения $\sigma_{\text{ср}}$, $\sigma_{\text{ист.з}}$, $\sigma_{\text{ист.л}}$, $\sigma_{\text{мах.к}}$ пропорциональны соответствующим касательным $\tau_{\text{ср}}$, $\tau_{\text{ист.з}}$, $\tau_{\text{ист.л}}$, $\tau_{\text{мах.к}}$, деформации по компонентам можно записать следующим образом:

$$\frac{\tau_{\text{ср}} H}{E_b} = \sum_0^{h_z} \frac{\tau_{\text{ист.з}} \Delta h_z}{E_{\text{кз}}} + \sum_0^{h_{\text{кл}}} \frac{\tau_{\text{ист.л}} \Delta h_{\text{кл}}}{E_{\text{рс}}} + \sum_0^{h_{\text{км}}} \frac{\tau_{\text{мах.к}} \Delta h_{\text{км}}}{E_{\text{рс}}}. \quad (11.35)$$

Разделив левую и правую части уравнения (11.35) на $\tau_{\text{ср}}$ и рассматривая объем бетона как сумму бесконечно малых объемов, получим

$$E_b = \frac{1}{\frac{V'_{\text{кз}}}{E_{\text{кз}}} k'_z + \frac{V'_{\text{рл}}}{E_{\text{рс}}} k_{\text{к}} + \frac{V'_{\text{рм}}}{E_{\text{рс}}} k_m}. \quad (11.36)$$

При вычислении E_b предварительно определяют модуль упругости растворной части $E_{\text{рс}}$ по формуле, аналогичной (11.36), а именно:

$$E_{\text{рс}} = \frac{1}{\frac{V'_{\text{мз}}}{E_{\text{кз}}} k'_z + \frac{V'_{\text{кл}}}{E_{\text{к}}} k_{\text{к}} + \frac{V'_{\text{км}}}{E_{\text{к}}} k_m}, \quad (11.37)$$

где $V'_{\text{рл}}$ ($V'_{\text{кл}}$) и $V'_{\text{рм}}$ ($V'_{\text{км}}$) — относительное содержание растворной части (цементного камня) в бетоне, испытывающей соответственно минимальные и максимальные напряжения и деформации.

При значениях $\frac{d_{\text{ср}}}{B}$, равных 0,05; 0,1 и 0,2, величины $V'_{\text{рм}}$ ($V'_{\text{км}}$) можно рассчитать по формулам (11.38), (11.39) и (11.40) соответственно:

$$V'_{\text{рм}} (V'_{\text{км}}) = 20 - 0,2V'_{\text{кз}} (V'_{\text{мз}}); \quad (11.38)$$

$$V'_{\text{рм}} (V'_{\text{км}}) = 18,6 - 0,19V'_{\text{кз}} (V'_{\text{мз}}); \quad (11.39)$$

$$V'_{\text{рм}} (V'_{\text{км}}) = 15,1 - 0,15V'_{\text{кз}} (V'_{\text{мз}}). \quad (11.40)$$

Интенсивность внутреннего поля напряжений характеризуется коэффициентами связи I и II рода — k'_3 , k_k , k_m . Взаимодействие заполнителей через прослойку смежной матрицы — цементного камня (или раствора), создающее в последнем очаги максимальных напряжений, учитывается в уравнениях слагаемым $\frac{V'_{pm}}{E_{pc}} k_m$ и $\frac{V'_{km}}{E_k} k_m$. Концентрации напряжений, а также большое различие между напряжениями в заполнителе и матрице (разрушенной заполнителем) — $\frac{k'_3}{k_k}$ являются потенциальным источником образования микротрещин. В совокупности эти факторы служат тем связующим звеном между деформированием и разрушением, которые позволяют рассматривать разрушение как процесс постепенного развития микротрещин.

С возникновением первых микротрещин (по достижении R_t^0) теряется пропорциональность между напряжениями I и II рода, исчезает понятие средних максимальных напряжений и превалируют концентрации напряжений, которые достигают весьма высоких значений в устье микротрещин. С увеличением внешних напряжений $\tau_{max,k}$ растет более интенсивно, чем τ_{cp} , и коэффициент концентраций $k \rightarrow \infty$. При $k_m \rightarrow k \rightarrow \infty$, согласно уравнению (11.36), $E_6 \rightarrow 0$. Это экспериментально подтверждается явно выраженной дивергенцией кривой «напряжение — деформация» к горизонтали после микротрещинообразования.

Коэффициенты связи между напряжениями I и II рода можно определять по следующим корреляционным зависимостям по табл. 11.5.

$$R_m = 1 + \alpha'_1 \left(\frac{E_{k3(m3)}}{E_{pc(k)}} - 1 \right); \quad (11.41)$$

$$R_k = 1 - \alpha'_2 \sqrt{\frac{E_{k3(m3)}}{E_{pc(k)}} - 1}; \quad (11.42)$$

$$R'_3 = 1 + \alpha'_3 \sqrt{\frac{E_{k3(m3)}}{E_{pc(k)}} - 1}. \quad (11.43)$$

Сопоставление значений модуля упругости бетона, вычисленных по формуле (11.36), с экспериментальными

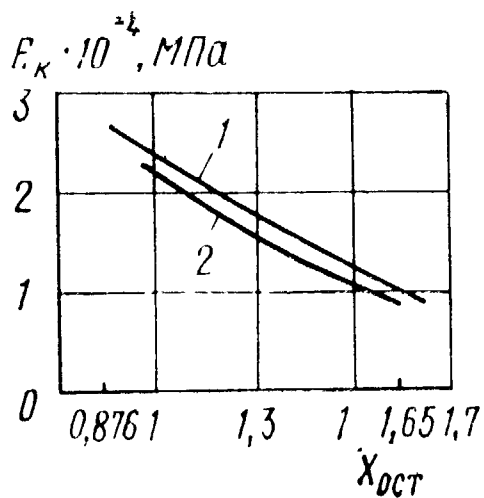


Рис. 11.11. Изменение $\bar{E}_k$ в зависимости от X

1 и 2 — при уплотнении вибрированием с $\omega_B = 150-200$ и 50 Гц соответственно

ТАБЛИЦА 11.5. ЗАВИСИМОСТЬ $\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$ от $\frac{V'_{кз(мз)}}{V_б}$

$\frac{V'_{кз(мз)}}{V_б}$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
α'_1	0	0,029	0,077	0,135	0,221	0,334
α'_2	0,069	0,137	0,191	0,227	0,253	—
α'_3	0,1111	0,0963	0,093	0,0787	0,0777	—

ми данными показало, что среднее расхождение между ними составляет $\pm 6\%$, а максимальное не превышает $\pm 11\%$. Рис. 11.11 иллюстрирует изменчивость модуля упругости цементного камня на цементе активностью около 50 МПа при различных значениях $X_{ост}$.

Зная модуль упругости заполнителя, его относительное содержание в бетоне и пользуясь данными рис. 11.11, можно рассчитать ожидаемый модуль упругости бетона на заполнителях любого состава.

Формула (11.36) может быть использована и для вычисления модуля упругости легких бетонов при подстановке в нее $V'_{кз} = V_{щ}D_{щ}$ или $V'_{мз} = V_{п}D_{п}$ и определении коэффициента K_m по отношению $\frac{E_{к(рс)}}{E_{кз}}$ (см. рис. 11.10, а).

11.6. УСАДКА И ПОЛЗУЧЕСТЬ БЕТОНА

При твердении цементного геля внутри образующихся кристаллов молекулы воды группируются вокруг ионов кальция и других минералов; их количество растет

с увеличением давления паров воды; энергия связи их с кремнекислородными пластинами уменьшается, они раздвигаются, создаются новые сорбционные объемы и размеры кристаллов увеличиваются. При десорбции паров воды происходит обратное явление. Изменения, вызванные адсорбцией и десорбцией паров воды в кристаллической структуре цементного камня, приводят к изменению микроразмеров всей структуры. При адсорбции паров воды структурные элементы набухают, а вследствие десорбции они претерпевают усадку. При этом только 20% микродеформаций кристаллов превращаются в макродеформацию, остальная часть гасится внутри. Отсутствие прямой пропорциональности между количеством адсорбированной воды и деформацией цементного камня является следствием изменения пористости структуры в процессе усадки и набухания [73].

При опорожнении микрокапилляров удельная деформация усадки сильно возрастает из-за малых потерь при микродеформировании структурных элементов; связь между кристаллами усиливается, количество обрывов уменьшается вследствие микроусадки новообразований в реакционных каемках и значительно увеличивается пористость цементного камня. Дальнейшее уменьшение размеров кристаллов и их сближение, происходящее в результате утоньшения полимолекулярных слоев до монослоев, сопровождается трансформацией большей части микродеформаций в макроусадку.

Максимальная усадка наблюдается в случае выделения мономолекулярного слоя адсорбированной воды, кристаллы предельно сближаются, не вызывая увеличения пористости, и вся микродеформация трансформируется в макродеформацию.

В условиях естественной влажности воздуха деформации усадки в ненагруженных образцах приближаются по величине к суммарным деформациям от усадки и ползучести нагруженных образцов бетона. Через некоторое время в образцах возникают деформации расширения; в пропаренных они появляются раньше, нежели в образцах водного твердения. Влажностные деформации могут протекать без заметного увеличения массы образцов; начальные деформации набухания пропаренных образцов и твердевших в воде сопровождаются потерей их массы. Этим подтверждается механизм кинетики сорбционного влагопереноса и процесс трансформации мик-

роструктурных изменений в объемные деформации усадки и набухания, свидетельствующие об отсутствии прямой зависимости между микродеформацией и количеством поглощенной воды [73, 161].

С прекращением влагообмена с наружной средой деформация усадки полностью затухает и, наоборот, с возобновлением влагообмена объемные деформации проявляются вновь. Испарение межкристаллической воды усиливается с увеличением температуры, а поэтому интенсифицируется усадка бетона, сопровождающаяся большим количеством обрывов в микроструктуре цементного камня; обратимые процессы не протекают. После охлаждения бетона в течение определенного времени идет процесс восстановления деформации.

Температурная усадка бетонных образцов при нагреве их до 473 К достигает своего наибольшего значения в интервале (333—363) К и чем выше температура, тем быстрее затухают деформации. Таким образом, деформации усадки и набухания цементного камня обуславливаются микроструктурными изменениями в цементном камне, выражающимися уменьшением или увеличением размеров кристаллов и расстояния между ними при адсорбции или десорбции паров влаги. Эти явления сопровождаются изменениями пористости из-за микроусадки или микронабухания новообразований. В процессе стабилизации внутренних структурных превращений микродеформации трансформируются в макродеформации цементного камня.

При усадке цементного камня в местах, где расстояния между зернами заполнителя и в прилегающих к ним поверхностных слоях цементного камня наименьшие, возникают тангенциальные растягивающие и радиальные сжимающие напряжения, уменьшающие его усадку. Растягивающие напряжения способствуют образованию в цементном камне микротрещин. Чем ближе расположены друг к другу зерна заполнителя, тем значительнее напряжения, меньше деформации усадки цементного камня и больше вероятность появления микротрещин между смежными зернами [26].

Влияние заполнителей на усадочные деформации цементного камня вызывается возникновением растягивающих напряжений в местах наибольшего сближения зерен заполнителя. При значительных расстояниях между зернами заполнителей собственная усадка цементного

каменя проявляется в большей мере; она зависит от плотности упаковки частиц цемента и толщины каевок гидратных новообразований. В цементном камне — микробетоне величины напряжений растяжения изменяются также от расстояния между цементными ядрами, а именно: чем больше $(B/C)_{\text{ост}}^r$ и меньше $K_{\text{н.г.}}$, тем значительнее усадка; при $(B/C)_{\text{ост}}^r = \text{const}$ усадка тем значительнее, чем больше $K_{\text{н.г.}}$. При появлении микротрещин нарушается «сплошность» цементного камня. Вследствие этого происходит перераспределение внутренних напряжений, замедляется развитие деформаций усадки, процесс образования трещин и изменяется их направленность. В этом проявляется «армирующая роль» заполнителей.

С уменьшением размера заполнителей деформация усадки бетона возрастает, а микротрещины распределяются дискретнее во всем его объеме. В микробетоне эти явления проявляются в еще большей степени.

При набухании цементного камня в бетоне на участках наибольшего сближения зерен заполнителя возникают напряжения сжатия, которые уменьшают напряжения растяжения, вызванные усадкой, и способствуют закрытию трещин, образовавшихся в процессе усадки бетона.

В бетоне на пористых заполнителях сохраняется аналогичный механизм деформации усадки, однако из-за относительно низкого модуля упругости заполнителей легким бетонам присущи при прочих равных условиях большие усадочные деформации и относительно высокая трещиностойкость. При насыщении зерен водой тенденция легкого бетона к усадке снижается. В случае отдачи влаги цементному камню заполнитель сжимается до исходного объема и, как следствие этого, усадка бетона возрастает, а трещиностойкость цементного камня в нем повышается [64].

Таким образом, при уменьшении деформации усадки снижается трещиностойкость цементного камня в бетоне, и, наоборот, в случае увеличения усадки трещиностойкость бетона повышается. Подбирая состав бетона и уплотняя бетонную смесь, можно в какой-то мере изменить деформацию усадки и трещиностойкость материала.

Усадочные деформации бетона на плотных и пористых заполнителях можно значительно снизить или вов-

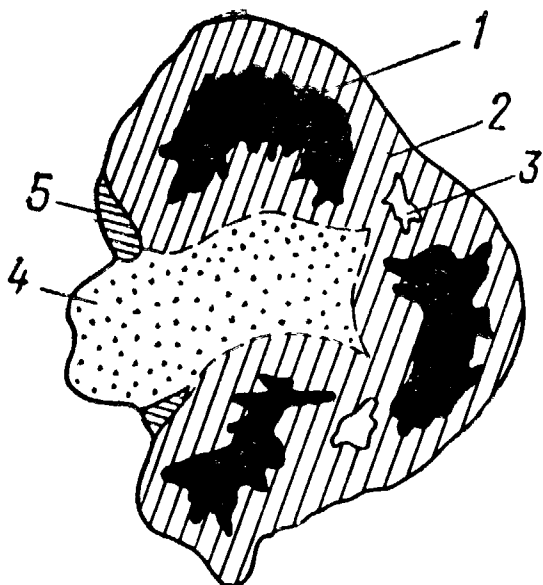


Рис. 11.12. Фрагмент кристаллизационно-коагуляционной структуры цементного камня

1 — цементное ядро; 2 — кристаллогидратные образования; 3 — микропоры; 4 — включения гелевых структур; 5 — жидкая фаза

се устранить, если на завершающей стадии формирования коагуляционной структуры псевдоразжижить цементный гель. В этом случае после восстановления его структурной связности деформации (контракционного происхождения), способствующие зарождению микротрещин в цементном камне при его твердении, вновь не возникают, так как основная часть энергии активизации усадочных деформаций проявилась в стадии коагуляционного структурообразования цементного геля.

При «полной» гидратации высокодисперсных частиц цемента образуется структура, являющаяся разновидностью гелевой (рис. 11.12), «упрочнение» (слеживание) которой происходит при ее обезвоживании. Коль скоро в современных цементах содержится значительное количество высокодисперсных фракций (размером 1 мкм и ниже), усадка микроструктуры цементного камня будет обуславливаться тремя видами связей, и чем выше дисперсность цемента, тем больше будут превалировать вторичные ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия, ведущие к неуклонному повышению усадки цементного камня.

Из приведенного можно заключить, что причина, вызывающая усадочные деформации цементного камня, заключается в структурных трансформациях, происходящих при превращении вязкопластического цементного геля в камневидное состояние и в нарушении гигрометрического равновесия в его порах вследствие колебаний влажности окружающей среды. Отсюда следует, что усадка цементного камня вызывается изменениями влагосодержания и свойств воды в кристаллогидратных образованиях на различных стадиях их формирования и упрочнения.

Полагая, что усадочные деформации цементного камня линейно зависят от изменений влажности среды, в работе [130] предложена зависимость, связывающая относительную объемную усадку ε_{yc}^0 с внешней влагоотдачей W_0 цементного камня, следующего вида:

$$\varepsilon_{yc}^0 = -\beta_{yc} W_0. \quad (11.44)$$

Согласно данным работы [2], количество удаленной воды, вызывающей усадку, оценивается 3% полного количества испаряющейся влаги из бетона, а в работе [39] оно составляет 2,47%; в среднем можно принять его равным 2,74%. При измерении влагоотдачи w_0 , на 1 см³ и объемной массе цементного камня в бетоне γ_k (г/см³) коэффициент внешней влагоотдачи $\beta_{yc} = 2,47 \cdot 10^{-2} / \gamma_k$ (см³/кг).

Полагаем, что масса влаги, испаряющейся из цементного камня, пропорциональна объему кристаллогидратных образований. Максимальное количество химически связанной (кристаллической) воды составляет 0,63 $K_{н.г}$ $V_{но} \rho_{но}$, а начальное содержание ее в коагуляционной структуре цементного геля равно $X_{ост} K_{н.г} \cdot V_{но} \rho_{но}$. Следовательно, массу воды, которая может испаряться из цементного камня, можно выразить зависимостью:

$$W_0 = (X_{ост} - 0,63) K_{н.г} V_{мо} \rho_{но}. \quad (11.45)$$

Объем кристаллогидратных образований определяется равнозначными формулами (5.26) и (5.27); подставляя их в (11.44) и внося туда же значения из (11.45), соответственно получим:

$$\varepsilon_{yc}^0 = -2,74 \cdot 10^{-2} (X_{ост} - 0,63) K_{н.г} \frac{C \rho_{ц}}{\rho_{н} \rho_{тф}} \left[1 - \frac{\rho_{тф} - \rho_{но}}{\rho_{ц} - \rho_{но}} \right] \rho_{но}, \quad (11.46)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{yc}^0 = & -2,74 \cdot 10^{-2} (X_{ост} - 0,63) K_{н.г} \frac{V_k \cdot \rho_{ц}}{(1 + \varepsilon_r) \rho_{тф}} \times \\ & \times \left[1 - \frac{\rho_{тф} - \rho_{но}}{\rho_{ц} - \rho_{но}} \right] \rho_{но}, \end{aligned} \quad (11.47)$$

Анализируя выражения (11.46) и (11.47), замечаем, что объемная деформация усадки цементного камня (микробетона) зависит от пористости (плотности) коагуляционной структуры цементного геля, расхода цемента или объема цементного камня и условий его твердения. Чем меньше значения $X_{ост}$, плотнее упакованы частицы цемента и меньше пористость цементного геля,

ТАБЛИЦА 11.6. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА
УСАДКУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Технологические параметры цементного камня					Объемная усадка, $\epsilon_{ус}^0 \cdot 10^3$	Линейная усадка, $\epsilon_{ус}^л \cdot 10^3$
X	$K_{н.г}$	ϵ_r	$\rho_{ц}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{тф}, \text{ г/см}^3$		
1	0,25	0,475	3,15	2,40	—1,450	—0,484
1,4	0,25	0,745	3,15	2,39	—2,580	—0,860
1	0,27	0,504	3,10	2,27	—1,680	—0,560
1,4	0,27	0,785	3,10	2,27	—3,300	—1,100
1	0,30	0,524	2,95	2,25	—2,050	—0,680
1,4	0,30	0,823	2,95	2,25	—3,540	—1,180

тем плотнее и прочнее связи в кристаллогидратных образованиях, меньше их объем в цементном камне, а следовательно, меньше деформация усадки.

Проследим изменения объемной усадки цементного камня при твердении его в течение 180 сут в среде с относительной влажностью 80—85% и $t=295 \text{ К}$. Результаты расчета по формуле (11.47) при $V_k=1$, двух значениях X и трех значениях $K_{н.г}=0,25; 0,27$ и $0,30$, приведены в табл. 11.6. Линейная усадка определена в соответствии с известным положением, что она составляет $1/3$ объемной усадки, т. е. $\epsilon_{ус}^л = 1/3 \epsilon_{ус}^0$.

Из табл. 11.6 видно, что при $X=\text{const}$ деформация усадки возрастает с увеличением значений $K_{н.г}$, а при данном $K_{н.г}$ и прочих равных условиях усадка растет с увеличением содержания воды в цементном геле, т. е. значения X . Характер изменения во времени деформаций линейной усадки цементного камня при $X=1$ и $K_{н.г}=0,24; 0,26; 0,28$, определенный расчетным путем по формуле (11.47), и экспериментальные данные приведены на рис. 11.13 (кривые 1, 2 и 3) при $X=1$ и $K_{н.г}=0,24; 0,25$ и $0,28$.

Кривые, представленные на рис. 11.13 хорошо согласуются с экспериментальными измерениями линейной усадки образцов (призм) цементного камня [147] и наглядно иллюстрируют весьма важное положение о том, что усадочные деформации определяются качественными и количественными изменениями, происходящими при формировании кристаллогидратной структуры цементного камня в зависимости от массо- и теплообменных процессов.

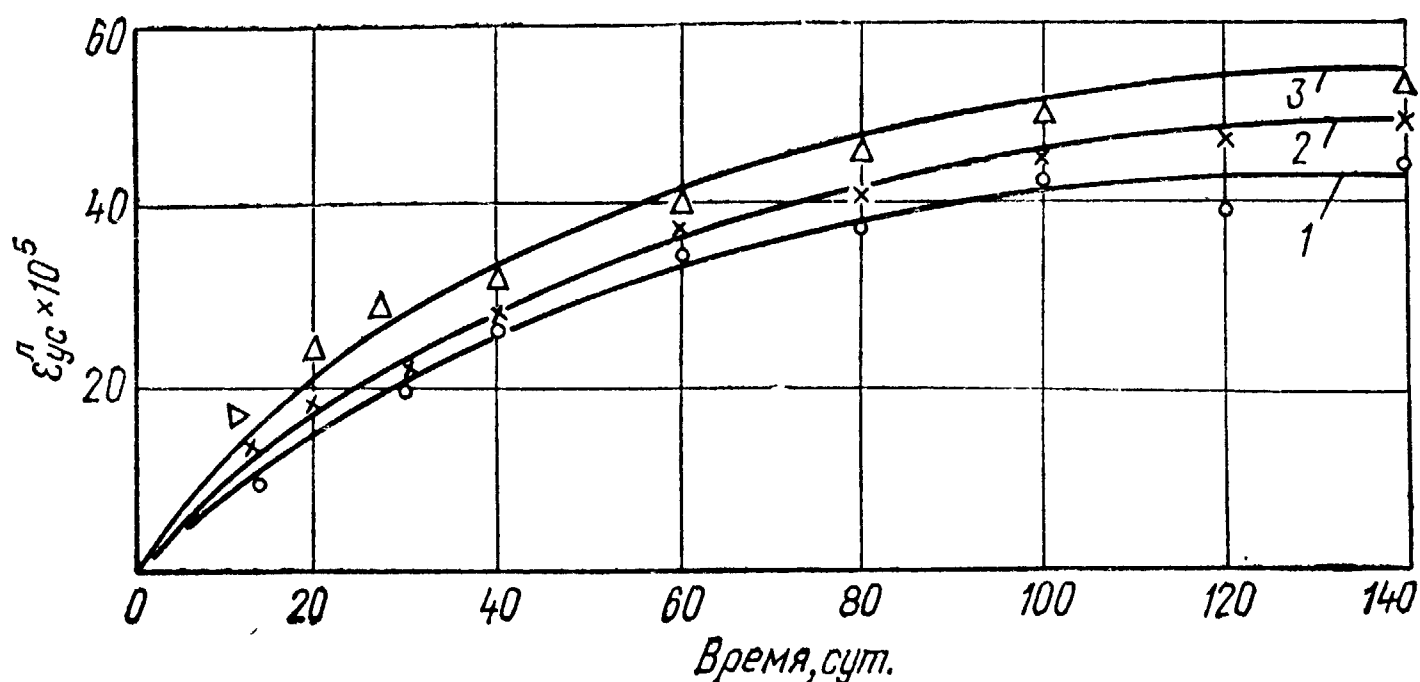


Рис. 11.13. Влияние $K_{н.г}$ на характер изменения деформации усадки цементного камня во времени

В этой связи не менее важно отметить, что функция $\epsilon_{ус}^0 = f(C, X)$ выражается для каждого значения $K_{н.г}$ прямолинейной зависимостью, т.е. для различных значений $K_{н.г}$, $\epsilon_{ус}^0 = f(C, X)$ может быть представлена семейством параллельных прямых [117].

При ион-ионном взаимодействии в кристаллогидратной структуре прослойки воды между ними отсутствуют, т.е. возникают «сухие» контакты (связи). Такая структура может образоваться при надлежащем уплотнении цементного геля, в котором количество воды соответствует $X=0,63$. В этом случае, согласно формулам (11.46) и (11.47), усадка не должна вызывать деформации цементного камня (бетона), так как $\epsilon_{ус}^0=0$.

С другой стороны, при $X<0,63$ образование кристаллогидратов должно сопровождаться расклинивающим их давлением, как бы разбуханием цементного камня. Это иллюстрируется тем, что в формулах (11.46) и (11.47) знак $\epsilon_{ус}^0$ изменяется с минуса на плюс. Это может привести не только к значительному снижению прочности, но и к разрушению цементного камня. На возможность полной деструкции гидратационно твердеющего материала при критическом водосодержании было впервые обращено внимание в работе [40].

Если после проявления в течение определенного времени усадочной деформации при ее стабилизации цементный камень насыщать водой, то в таком случае произойдет обратный процесс — новообразования будут раз-

бухать, т.е. увеличиваться в объеме. Однако это явление не вызовет деструкции цементного камня, так как структура с ион-дипольными связями способна претерпевать обратимые вязкопластические деформации без признаков разрушения.

Бетон деформируется от усадки кристаллогидратной структуры цементного камня меньше, так как этому препятствуют зерна заполнителя, воспринимающие часть внутренних напряжений. Для того чтобы оценить меру усадочных деформаций бетона, можно воспользоваться формулой (11.46) или (11.47), введя дополнительный параметр, учитывающий разгружающее влияние заполнителя. Параметром, выполняющим такую функцию, может служить соотношение $\frac{E_{pc}}{E_{pc} + E_{кз}}$. На этом основании относительную объемную деформацию бетона в зависимости от крупности и вида заполнителей можно выразить аналитически следующим образом:

$$\varepsilon_{yc}^{об} = - \varepsilon_{yc}^0 \frac{E_{pc}}{E_{pc} + E_{кз}}. \quad (11.48)$$

При прогнозировании усадочной деформации мелкозернистого бетона на плотном или пористом песке вместо E_{pc} надо брать E_k (модуль упругости цементного камня) и вместо $E_{кз}$ — значение $E_{мз}$.

Результаты вычисления по формуле (11.48) показывают, что значения усадочных деформаций легкого бетона выше, чем на плотных заполнителях, а на песке они больше, чем на крупном заполнителе. По абсолютным величинам вычисленные деформации усадки достаточно хорошо коррелируются с экспериментальными.

В зависимости от плотности структуры цементного камня, величины и вида механических воздействий, а также влияния внешней среды (влаги и температуры) деформация ползучести во времени может проявляться различно.

При испытании образцов на ползучесть под заданной нагрузкой и в ненагруженном состоянии из-за влажностных напряжений деформации протекают так, как если бы опыты велись при знакопеременном нагружении. Это связано с колебаниями относительной влажности окружающей среды, способствующей ослаблению структуры цементного камня, поэтому на долговечность бетона большое влияние оказывает абсолютная проч-

ность и плотность бетона, а также пористость цементного камня в нем.

Явления, связанные с течением тонких слоев жидкости с аномальной вязкостью и деформированием кристаллической структуры, очень сложны и пока еще представляется возможным проанализировать их, в основном с качественной стороны.

При относительно небольших напряжениях возникает мгновенная деформация из-за смещений кристаллогидратных образований. С течением времени деформации нарастают. Это определяет линейную ползучесть. Восстановительные процессы, сопутствующие указанным явлениям, способствуют возникновению избыточной энергии и мгновенному возрастанию числа смещений в направлении силового поля. Скорость деформации значительно увеличивается и разрываются связи между кристаллами. В этот период влияние внешней нагрузки столь велико, что нарушенное равновесие не может уже восстанавливаться. Таким образом, физическая природа релаксации и ползучести заключается в способности кристаллогидратных образований взаимно перемещаться по прослойкам воды между ними, что сопровождается возникновением деструктивных процессов. В случае релаксации остаточных напряжений эти силы являются внутренними.

Из-за наличия пор количество межструктурных связей в цементном камне значительно уменьшается, и вследствие неравномерности распределения усилий от внешней нагрузки возникает концентрация напряжений на границе пор. Это может вызвать разрушение весьма прочных связей в зоне концентрации напряжений, а вдали от нее менее прочные связи могут еще оказаться в состоянии нести нагрузку. Такое перераспределение напряжений приводит к образованию микротрещин и обуславливает хрупкое разрушение материалов [135].

Поскольку структура межкристаллических водных прослоек мало чем отличается от кристаллического твердого тела, вполне обоснованно рассматривать деформацию ползучести цементного камня как псевдовязкое течение, сопровождающееся разрывами упругих связей между субмикрочастицами. В отличие от пор, заполнители препятствуют течению новообразований, замедляют процесс возникновения трещин, изменяют напряженное состояние и тем самым уменьшают дефор-

мацию ползучести бетона. Чем компактнее упаковка зерен заполнителя, тем меньший объем занимает цементный камень и в большей мере указанные факторы влияют на уменьшение деформации ползучести бетона. Жесткие (плотные) заполнители (в силу причин, рассмотренных при усадке бетона) снижают деформацию ползучести, а пористые — способствуют большему ее проявлению и в несколько раз повышают трещиностойкость легкого бетона.

Взаимосвязь усадки и ползучести имеет сугубо формальный характер, поскольку оба показателя в определенной степени предопределяются содержанием жидкой фазы и ее свойствами в цементном камне.

В отличие от усадочных деформаций, явление ползучести бетона, связанное, по мнению автора, с течением тонких слоев жидкости в кристаллогидратной структуре цементного камня под влиянием постоянной нагрузки и нарушения вследствие этого межионного взаимодействия (образования микротрещин), может быть интерпретировано как перемещение кристаллогидратов в пределах занимаемого ими объема.

В соответствии с теоретическими представлениями физики твердого тела в работе [74] показано, что деформация ползучести структурно однородного материала может быть описана уравнением

$$\epsilon_{\text{п}} = \frac{\sigma}{E_0} + \frac{E_0 r_0^3}{2W_0} \frac{t_x}{\tau}, \quad (11.49)$$

где σ — напряжение в материале от внешней нагрузки; E_0 — мгновенный модуль упругости; r_0 — возможные перемещения атомов (ионов); W_0 — потенциальная энергия атомов, необходимая для преодоления барьера при перемещении их из потенциальной ямы на новый уровень; t_x — время, в течение которого происходит деформация ползучести; τ — время релаксации напряжения.

В уравнении (11.49) произведение $E_0 r_0^3$ имеет размерность энергии и характеризует ее предельное значение, когда все атомы совершают максимально возможные перемещения в объеме материала. Не нарушая физического смысла, энергию $E_0 r_0^3$ можно выразить произведением $\frac{1}{2} E_K^0 V_K \epsilon_K^2$ (E_K^0 и ϵ_K — мгновенные модуль упругости и относительная деформация цементного камня), т. е. работой, затрачиваемой на деформацию макроструктуры материала,

Потенциальная энергия атомов (ионов), необходимая для перемещения их из одного равновесного положения в другое, эквивалентна потенциальной энергии кристаллогидратных образований, реализуемой в процессе деформирования мезоструктуры цементного камня. На этом основании W_0 можно выразить через произведение $1/2 E_{\text{но}}^0 V_{\text{но}} \epsilon_{\text{он}}^2$ (где $E_{\text{но}}^0$ и $\epsilon_{\text{но}}$ — мгновенные модуль упругости и относительная деформация кристаллогидратов). Не допуская сколько-либо существенной погрешности, можно записать:

$$E_{\text{но}}^0 = \frac{E_{\text{к}}^0}{1 - m_{\text{к}}}, \quad (11.50)$$

где пористость $m_{\text{к}}$ цементного камня, согласно формуле [5. 18], равна:

$$m_{\text{к}} = 1 - \frac{\rho_{\text{ц}}}{(1 - \epsilon_{\text{г}}) \rho_{\text{тф}}}. \quad (11.51)$$

Внося в выражение (11.50) значение $m_{\text{к}}$, получим

$$E_{\text{но}} = \frac{1 + \epsilon_{\text{г}}}{\rho_{\text{ц}}} \rho_{\text{тф}} E_{\text{к}}. \quad (11.52)$$

При известных $E_{\text{но}}^0$ и $V_{\text{но}}$, определяемых уравнением (5.26), W_0 можно выразить следующим образом:

$$W_0 = 1/2 V_{\text{к}} E_{\text{к}}^0 \frac{\rho_{\text{ц}} - \rho_{\text{тф}}}{\rho_{\text{ц}} - \rho_{\text{но}}} \epsilon_{\text{но}}^2. \quad (11.53)$$

Учитывая, что деформация цементного камня обуславливается деформацией новообразований, т. е. $\epsilon_{\text{к}} = \epsilon_{\text{но}}$, после подстановки соответствующих величин в уравнение (11.49) получим:

$$\epsilon_{\text{п}}^{\text{к}} = \frac{\sigma}{E_{\text{к}}^0} \left(1 + \frac{\rho_{\text{ц}} - \rho_{\text{но}}}{\rho_{\text{ц}} - \rho_{\text{тф}}} \frac{t_{\text{x}}}{\tau} \right). \quad (11.54)$$

Вычисления показывают, что время «оседлой жизни» атома — релаксацию напряжений τ в кристаллогидратной структуре — можно с некоторым приближением принять равным 10^5 с, что несколько менее, чем это установлено для ряда кристаллов (от 10^6 до 10^7) с.

По экспериментальным данным деформация ползучести цементного камня графически описывается логарифмической закономерностью, в связи с чем можно принять, что t_{x} изменяется в пределах от 0 до $e \lg t$.

Деформация ползучести цементного камня получит следующий окончательный вид:

$$\epsilon_{\Pi}^k = \frac{\sigma}{E_k^0} \left[1 + 1,17 \frac{\rho_{\Pi} - \rho_{\text{но}}}{\rho_{\Pi} - \rho_{\text{тф}}} \lg t \right], \quad (11.55)$$

где t — время, сут.

В бетоне проявлению деформации ползучести цементного камня препятствуют зерна заполнителя и тем значительнее, чем лучше подобран гранулометрический состав, выше модуль упругости и прочность каменных пород, из которых состоят заполнители, и больше концентрация их в бетоне.

Если рассматривать бетон как двухкомпонентную систему, состоящую из заполнителей и растворной части, то влияние их на деформацию ползучести цементного камня в бетоне может быть учтено введением в уравнение (11.55) соответствующих параметров. С учетом их деформация ползучести бетона будет выражаться следующими уравнениями:

на плотных заполнителях

$$\epsilon_{\Pi}^{\text{бп}} = \frac{\sigma}{E_k^0} \left[1 + 1,17 \frac{\rho_{\Pi} - \rho_{\text{но}}}{\rho_{\Pi} - \rho_{\text{тф}}} \lg t \right] \frac{V_k}{V_b} \frac{E_{\text{pc}}}{E_{\text{pc}} + E_{\text{кз}}} \times \\ \times \frac{R_{\text{кз}}}{R_{\text{кз}} + R_{\text{pc}}}; \quad (11.56)$$

на пористых заполнителях

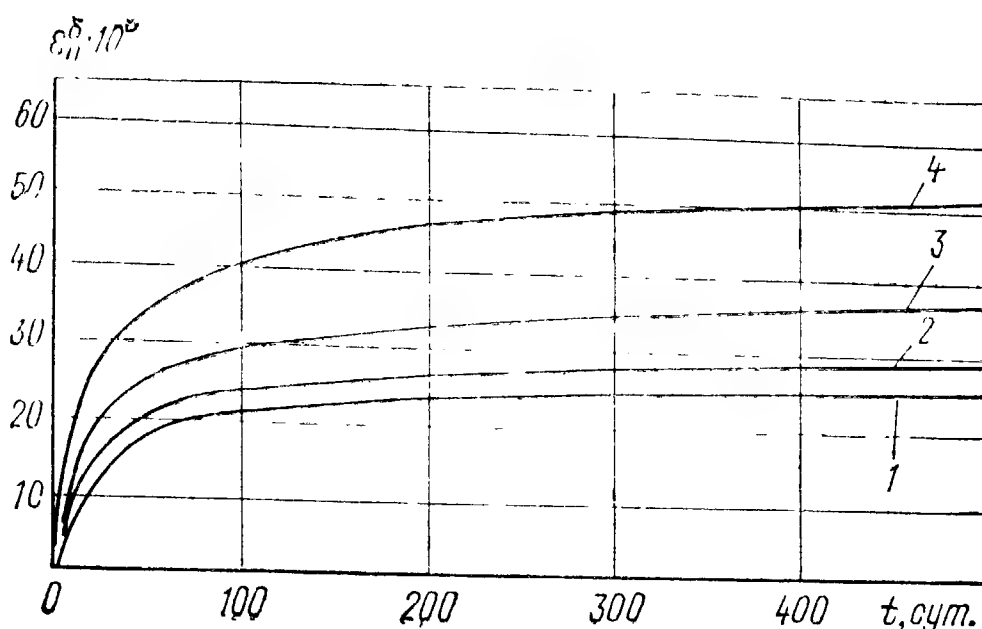
$$\epsilon_{\Pi}^{\text{бл}} = \frac{\sigma}{E_k^0} \left[1 + 1,17 \frac{\rho_{\Pi} - \rho_{\text{но}}}{\rho_{\Pi} - \rho_{\text{тф}}} \lg t \right] \frac{V_k}{V_b} \frac{E_{\text{pc}}}{E_{\text{pc}} + E_{\text{кз}}} \times \\ \times \frac{R_{\text{pc}}}{R_{\text{pc}} + R_{\text{кз}}}. \quad (11.57)$$

Из анализа формул (11.56) и (11.57) следует, что деформация ползучести бетона в основном зависит от условий формирования структуры цементного камня до приложения сжимающей (постоянно действующей) нагрузки и возникающего напряжения после нагружения, вида заполнителя и технологических особенностей бетона, предопределяющих его прочность и плотность.

Судя по кривым (рис. 11.14), построенным по формуле (11.56), деформация ползучести бетона особенно интенсивно нарастает в течение первых 90—100 сут, а затем темп роста ее снижается и после 1-го года кри-

Рис. 11.14. Кинетика деформации ползучести бетона

1, 2 и 3 — при предварительном твердении в течение 30 сут в воде и в условиях 100 и 70% относительной влажности соответственно ($\sigma = 4,2$ МПа); 4 — то же, что и кривая 2 при $\sigma = 8,4$ МПа



вые принимают асимптотический вид. При прочих равных условиях пористые заполнители, характеризующиеся низким модулем упругости, увеличивают деформацию ползучести бетона по сравнению с заполнителями из плотных каменных пород.

В основу вывода зависимости (11.54) положена предпосылка, что деформация ползучести цементного камня обуславливается течением прослоек жидкости в его кристаллогидратной структуре, поэтому логично было бы ожидать большую деформацию ползучести бетона при твердении в воде. Проникновение влаги в кристаллогидратные образования должно вызывать утолщение прослоек жидкости и, как следствие, повышать подвижность (деформативность) структурных элементов под действием внешней нагрузки.

Согласно результатам многочисленных экспериментальных исследований, выполненных в СССР и за рубежом, деформация ползучести бетона при вызревании в воде, наоборот, снижается. Это объясняется тем, что при твердении в воде достигается равномерная гидратация цемента, интенсифицируется ионообменный процесс, способствующий формированию более плотной и прочной кристаллогидратной структуры, чем в условиях пониженной относительной влажности. Вместе с этим уменьшается пористость, возрастают модуль упругости цементного камня E_k^0 и растворной составляющей, при некотором уменьшении его прочности, и, как это следует из формул (11.56) и (11.57), снижается деформация ползучести бетона.

При определении деформаций ползучести мелкозернистого (песчаного) бетона в формулы (11.56) и (11.57)

вместо $E_{рс}$ и $R_{рс}$ надо подставлять E_k и R_k , вместо $E_{кз}$ и $R_{кз}$ — модуль упругости и прочность песка, т. е. $E_{мз}$ и $R_{мз}$.

Сравнивая отправные положения теории усадки и ползучести бетона, а также зависимости, описывающие кинетику этих двух видов деформаций, можно заключить, что, несмотря на одновременное их проявление, физические сущности деформаций усадки и ползучести различны. Усадка обусловлена стяжением объема кристаллогидратных образований при частичном обезвоживании материала, а ползучесть — сдвиговыми деформациями в кристаллогидратной структуре вследствие «течения» в ней прослоек жидкости под влиянием постоянно действующей нагрузки.

Значения ϵ_p^6 , определенные расчетные путем, достаточно хорошо согласуются с многочисленными экспериментальными изменениями стабилизированной деформации ползучести бетона [135, 147], что свидетельствует о возможности ее прогнозирования на стадии подбора составов бетона.

Удовлетворительная сходимость расчетных значений деформации ползучести цементного камня с экспериментальными данными достигается также по формуле, приведенной в работе [140], которая получена при несколько иных отправных положениях о механизме ползучести материала.

* *
*

Далеко не все вопросы, рассмотренные в книге, исчерпывают содержание физики бетона. Не получили отражения физические аспекты, касающиеся влияния знакопеременной и динамической нагрузок на прочность и деформативность бетона, процессов деструкции его при отрицательных и высоких температурах, воздействия воды, солевых растворов и других реагентов на коррозионную стойкость и долговечность бетона, сцепления его с арматурой при различных напряженных состояниях и т. п.

Должным образом эти вопросы можно будет осветить, используя современные представления соответствующих областей науки, в том числе атомно-кинетической теории прочности реальных твердых тел.

Однако автор полагает, что вскрытые в книге закономерности, обуславливающие формирование структуры и свойств бетона, могут служить в качестве основных предпосылок для дальнейших исследований в указанном научном направлении. Они могут быть использованы при решении технологических задач, связанных с изготовлением бетонных и железобетонных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акустическая технология бетона/И. Н. Ахвердов, Б. А. Плющ, В. М. Глущенко, Э. Л. Каплан. М., 1976.
2. Александровский С. В. Расчет бетонных и железобетонных конструкций на температурные и влажностные воздействия (с учетом ползучести). М., 1966.
3. Аргунов П. А. К вопросу о физической природе взаимодействия между твердыми частицами, разобщенными слоем жидкости. — В сб.: Строительное водопонижение, гидромеханика и физика грунтовых вод. М., 1953.
4. Ахвердов И. Н. Высокопрочный бетон. М., 1961.
5. Ахвердов И. Н. Возведение каменных сооружений из отдельной бутовой кладки. М., 1952.
6. Ахвердов И. Н., Дзенис В. В., Пименов В. В. Ультразвуковой метод исследований кинетики формирования структуры бетонных смесей. — Бетон и железобетон, 1969, № 7.
7. Ахвердов И. Н. Железобетонные напорные центрифугированные трубы. М., 1967.
8. Ахвердов И. Н., Шалимо М. А. Ультразвуковое вибрирование в технологии бетона. М., 1969.
9. Ахвердов И. Н., Делтува Ю. Ю. Интенсивность вибрирования, физико-механические и деформативные свойства бетона. — Бетон и железобетон, 1967, № 1.
10. Ахвердов И. Н., Ковалев Ф. Я. Теоретические основы электропроводности бетона. — Докл. АН БССР 1964, т. VIII, № 7.
11. Ахвердов И. Н., Маргулис Л. Н. Неразрушающий контроль качества бетона по электропроводности. Минск, 1975.
12. Ахвердов И. Н., Бензарь В. К. Теоретическое обоснование процесса твердения портландцементных вяжущих. — Докл. АН БССР, т. XIII, № 11.
13. Ахвердов И. Н. Механизм деформирования и разрушения бетона в свете новых исследований по структурообразованию цементного камня. — В сб.: ИСиА Госстроя БССР VI конференции по бетону и железобетону. Минск, 1966.
14. Ахвердов И. Н. Влияние фазовых превращений в процессе твердения цементного камня на его физико-механические и деформативные свойства. — В сб.: НИИЖБ Госстроя СССР. Структура, прочность и деформации бетонов. М., 1966.
15. Ахвердов И. Н. К теории упрочнения и деформирования структуры цементного камня — микробетона по В. Н. Юнгу. — В сб.: ИСиА Госстроя БССР. VII Всесоюзной конференции по бетону и железобетону. Минск, 1972.
16. Ахвердов И. Н., Шалимо М. А., Довнар Н. И. О влиянии хлористого кальция на формирование структуры цементного камня и бетона — Докл. АН БССР, 1975, т. XIX, № 7.
17. Ахвердов И. Н., Бензарь В. К. Исследования методом СВЧ поглощения кинетики связывания воды при твердении цементного камня. — Докл. АН БССР, 1972, т. XVI, № 3.
18. Ахвердов И. Н., Вахнянина О. П. Эффективность применения разогретых бетонных смесей при их высокочастотном виброуплотнении. — Строительство и архитектура Белоруссии, 1973, № 4.
19. Ахвердов И. Н., Лаврега Л. Я. Влияние водорастворимых

смол на структурообразование полимерцементного камня. — Докл. АН БССР, 1970, т. XIV, № 12.

20. Ахвердов И. Н., Каплан Э. Л. Эффект повышения плотности и прочности бетона при циклическом центрифугировании бетонной смеси. — Докл. АН БССР, 1972, т. XVI, № 2.

21. Ахвердов И. Н., Лаврега Л. Я. Физико-механические свойства центрифугированного полимерцементного камня. — Докл. АН БССР, 1970, т. XIV, № 5.

22. Ахвердов И. Н., Каплан Э. Л. Механизм упрочнения бетона при его раннем замораживании. — Докл. АН БССР, 1967, т. XI, № 8.

23. Ахвердов И. Н., Скочеляс В. В. Напряженное состояние структуры бетона при одноосном сжатии. — Докл. АН БССР, 1974, т. XVIII, № 8.

24. Ахвердов И. Н., Маевский Е. К. Теоретическое обоснование формул прочности бетонов на плотных и пористых заполнителях. — Докл. АН БССР, 1972, т. XVI, № 9.

25. Ахвердов И. Н., Скочеляс В. В. К расчету состава бетона по его модулю упругости. — Докл. АН БССР, 1973, т. XVII, № 2.

26. Ахвердов И. Н., Смольский А. Е., Скочеляс В. В. Моделирование напряженного состояния бетона и железобетона. Минск, 1973.

27. Бабаков И. М. Теория колебаний. М., 1965.

28. Бабушкин В. И. Физико-механические процессы коррозии бетона и железобетона, М., 1968.

29. Базаран У. Б., Дерягин Б. В., Булгадаев А. В. Измерение сдвиговой упругости жидкостей и граничных слоев резонансным методом. — Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1966, т. 51, вып. 4 (10).

30. Батраков В. Г. Комплексные модификаторы свойств бетона. — Бетон и железобетон, 1977, № 7.

31. Безухов Н. И. Основы теории упругости, пластичности и ползучести, М., 1961.

32. Берг О. Я. Физические основы теории прочности бетона и железобетона. М., 1962.

33. Бриджмен П. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. /Пер. с англ. М., 1955.

34. Бриджмен П. Успехи физических наук. 1946, т. 29, вып. 3—4.

35. Боломей Ж. Грануляция балласта и ее влияние на характеристику бетона. — Траво (на франц. яз.), 1939, № 6.

36. Бужевич Г. А., Тихонов С. П. Исследование усадки высокопрочных легких бетонов на пористых заполнителях. — В сб.: НИИЖБ Госстроя СССР. Ползучесть и усадка бетона. М., 1969.

37. Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М., 1961.

38. Бушманов Б. Н., Хромов Ю. Я. Физика твердого тела. М., 1971.

39. Вишневский Г. Д. К изучению деформативных свойств бетона. Труды ЛИСИ, вып. II. М., 1951.

40. Волженский А. В. Теоретическая водопотребность вяжущих, величина частиц новообразований и их влияние на деформации твердеющих систем. — Бетон и железобетон. 1969, № 9.

41. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества. М., 1973.

42. Волярович М. Н. Экспериментальные исследования в области реологической кинематики дисперсных систем. — Коллоидный журнал. 1947, т. IX, № 5.

43. Гамакер Г. Наука о коллоидах. М., 1955, т. 1.
44. Гвоздев А. А. Расчет несущей способности конструкций по методу предельного равновесия. М., 1949.
45. Герсеванов Н. М., Польшин Д. Е. Теоретические основы механики грунтов и их практическое применение. М., 1948.
46. Герсеванов Н. М. Основы динамики грунтовой массы. М., 1937.
47. Гершберг О. А., Десов А. Е., Истин А. Е. Вакуум-бетон. М., 1940.
48. Гирштель Г. Б. О физической природе вибрационного воздействия на уплотняемые смеси. — В сб.: Технология бетона и железобетонных конструкций. Киев, 1972.
49. Гордон С. С. Вакуумирование бетона. М., 1940.
50. Горчаков Г. И. Определение пластичности цементного теста и бетонных смесей. Труды НИИЦемент, Промстройиздат, 1951, вып. 4.
51. Горчаков Г. И. Морозостойкость бетона в зависимости от его капиллярной пористости. — Бетон и железобетон. 1964, № 7.
52. Горчаков Г. И., Орендлихер Л. П. Структура и свойства цементных бетонов. М., 1976.
53. Гольдштейн М. Н. Механические свойства грунтов. М., 1973.
54. Гладков В. С. Добавка в производстве морозостойких бетонов. — Бетон и железобетон. 1977, № 7.
55. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Новые свойства жидкостей. М., 1971.
56. Десов А. Е. Вибрированный бетон. М., 1949.
57. Десов А. Е. Бетономешалки для жестких бетонных смесей с автоматическим контролем работы. — Строительная промышленность. 1937, № 6.
58. Десов А. Е. Некоторые вопросы структуры, прочности и деформативности бетонов. — В сб.: НИИЖБ Госстроя СССР. Структура, прочность и деформации бетонов. М., 1966.
59. Десов А. Е. Пути получения и область применения высокопрочного бетона. — Бетон и железобетон. 1969, № 3.
60. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Воронеж, 1940.
61. Дэвис К., Дей Ж. Д. Вода как зеркало науки. Л., 1964.
62. Жуков И. И. Коллоидная химия, ч. 1, М., 1949.
63. Иванов И. А., Факторович И. Г. Концентрация твердой фазы, как один из факторов, определяющих вязкость цементного теста и раствора. — В сб. научных работ./Пензенский инж. строит. ин-т. Саратов—Пенза, 1967, вып. 4.
64. Иванов И. А., Макридин Н. И. Усадка керамзитобетона в начальные сроки твердения и в зависимости от влажности. — В сб.: «Ползучесть и усадка бетона». М., 1969.
65. Ицкович С. М. Прочность пористых материалов и бетонов на пористых заполнителях. — В сб.: Минского НИИСМ. Производство легких заполнителей и бетонов на их основе. Минск, 1963.
66. Ицкович С. М., Ахвердов И. Н. О сопротивлении бетона двухосному растяжению. — Докл. АН БССР, 1964, т. VIII, № 1.
67. Ицкович С. М. Модуль упругости бетона как гетерогенного материала. — В сб.: ИСиА Госстроя БССР. VII Всесоюзной конференции по бетону и железобетону. Минск, 1972.
68. Капранов В. В. Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе. Южно-Уральское книжное издательство. Челябинск, 1976.

69. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1963.
70. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей. М. — Л., 1951.
71. Косолапов А. В., Самарин Ю. А. Особенности проявления деформации при кратковременном обжати бетонов различных составов. — Известия вузов, серия «Строительство и архитектура». М., 1974, № 1.
72. Киреенко И. А. Теоретическое обоснование твердения цементных растворов и бетонов на морозе. АСИА УССР, Киев, 1962.
73. Красильников Г. К., Скоблинская Н. Н. Физико-химическая природа влажностных деформаций цементного камня. — В сб.: Ползучесть и усадка. М., 1969.
74. Крылов Н. А., Калашников В. А., Полищук А. М. Радиотехнические методы контроля качества железобетона. М., 1966.
75. К вопросу о гидратации и твердении портландцемента/ Ю. С. Малинин, Л. Я. Лопаткина, В. И. Гусева, Н. Д. Клишанис— Труды Международной конференции по проблемам твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. М., 1968.
76. Липатов С. М. Высокополимерные соединения. М., 1934.
77. Лермит Р. Проблемы технологии бетона. М., 1959.
78. Лебедев А. Ф. Почвенные и грунтовые воды. М., 1936.
79. Лейбензон Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде, М., 1947.
80. Ли Ф. Химия цемента и бетона. М., 1961.
81. Лохвицкий Г. З. Теория вибропрессования бетонов. — В сб. ТНИСГЭИ: Бетон и железобетонные конструкции. Тбилиси, 1948.
82. Макклинток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов./Пер. с англ. М., 1970.
83. Маллин Дж. Кристаллизация./Пер. с англ. М., 1965.
84. Мельвин-Хьюз Э. Физическая химия./Пер. с англ. М., 1962.
85. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах./Пер. с англ. М., 1952.
86. Михайлов В. В. Элементы теории структуры бетона. М., 1941.
87. Мирошников П. П. Пути повышения прочности бетона. М., 1956.
88. Миронов С. А. Теория и методы зимнего бетонирования. М., 1956.
89. Мощанский Н. А. Плотность и стойкость бетонов. М., 1951.
90. Мощанский Н. А. Механическое активирование начальной гидратации цемента в цементно-песчаных растворах. — В сб. ЦНИИПС: Исследование по технологии бетона. М., 1950.
91. Мchedlov-Петросян О. П., Бунаков А. Г., Воробьев Ю. Л. Физико-механические основы направленного структурообразования при ускоренном изготовлении железобетонных изделий./В трудах Международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. М., 1968.
92. Нерсесова З. А. Фазовый состав воды в грунтах при замерзании и оттаивании. Материал по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов. М., 1935.
93. Новикова С. П. К вопросу о природе деформаций цементных бетонов в процессе твердения. — В сб.: ВНИИВодгео: Гидротехника. М., 1973.
94. Овчинников П. Ф., Кузьмин Е. Д. О механизме виброуплотнения строительных смесей. — В сб. НИИЖБ Госстроя СССР: Структура, прочность и деформации бетонов. М., 1966.

95. Папалекси Н. Д. Курс физики. М., 1948, т. I
96. Петрунькин Я. П. Вибраторы для бетона. — Сб. ЛИМС. М., 1939.
97. Песков П. П., Александрова-Прейс Е. М. Курс коллоидной химии. М., 1948.
98. Полак А. Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ. М., 1966.
99. Попов Н. А. Производственные факторы прочности бетона. М., 1933.
100. Попов М. В. Механика грунтов. М., 1937.
101. Попроцкий А. Способ изготовления бетонных изделий «UNJBET». Силикатные строительные материалы./Экспресс-информация, 1976, № 1.
102. Прочность и долговечность асфальтобетона/Б. И. Ладыгин, И. К. Яцевич, С. Д. Вдовиченко и др. Минск, 1972.
103. Посохов Е. В. Гидрохимия. Ростов, 1965.
104. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М., 1973.
105. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И., Смирнова И. А. Механизм действия добавок-ускорителей твердения бетона. Труды Международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. М., 1968.
106. Розенберг Т. И., Каплан А. С., Ямбор Я. Я. Механизм действия добавок электролитов на структуру цементного камня и свойства бетона. — Бетон и железобетон, 1977, № 3.
107. Ребиндер П. А. Новые методы физико-химических исследований. М., 1950.
108. Рейнер М. Деформация и течение./Пер. с англ. М., 1963.
109. Романовский С. Г. Процессы термической обработки и сушки в электромагнитном поле. Минск, 1969.
110. Романовский С. Г., Бейнард Г. С. Экспериментальные исследования магнитных свойств минеральных вяжущих и их водных растворов. Известия АН БССР, серия физико-энергетических наук, 1969, № 1.
111. Сильченко И. Г. Водопотребность песка в составе цементно-песчаного бетона. — В сб.: Строительные материалы, детали и изделия. Киев, 1973, вып. XVII.
112. Скрипов Ф. И. Курс лекций по радиоспектроскопии. М., 1964.
113. Сорокер В. И. Производственный расчет состава бетона. М., 1933.
114. Сытник В. И., Иванов Ю. А. Исследование микротрещинообразования в высокопрочных бетонах. — В сб.: Строительные конструкции, Киев. 1969, вып. XII.
115. Сычев М. М. Твердение вяжущих веществ. М., 1974.
116. Стольников В. В. Воздухововлекающие добавки в гидротехническом бетоне М., 1953.
117. Столяров Я. В. Введение в теорию железобетона. М.—Л., 1941.
118. Термоакустическая активация процесса упрочнения бетона./И. Н. Ахвердов, Э. Л. Каплан, Б. А. Плющ, О. П. Бахнянина.— Бетон и железобетон, 1975, № 12.
119. Трапезников А. А. Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений. М., 1950.
120. Тютюнов И. А. Процессы изменения и преобразования почв при отрицательной температуре. М., 1960.

121. Уэрет Ч., Томпсон Р. Физика твердого тела./Пер. с англ. М., 1969.
122. Файтельсон Л. А. К определению реологических характеристик бетонных смесей. — В сб.: ИСиА АН ЛатвССР. Исследования по бетону и железобетону, Рига, 1966, т. V.
123. Федосеев П. Н. Идеи Ленина и методология современной науки. — В сб.: Ленин и современное естествознание. М., 1969.
124. Фадеев П. И. Пески СССР. М., 1951.
125. Флорин В. А. Основы механики грунтов. Л. — М., 1959, т. I.
126. Фрейндлих В. А. Тиксотропия. М., 1939.
127. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. М., 1958.
128. Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. Л., 1967.
129. Хайкин С. Э. Механика. М., 1967.
130. Харлаб В. Д., Чекель Г. В. О физической природе ползучести и усадки бетона. — В сб.: Ползучесть и усадка бетона. М., 1966.
131. Холден А. Что такое ФТТ./Пер. с англ. М., 1971.
132. Цискрели Г. Д., Пирадов А. Б., Лисицин Г. Л. Прочность легкого бетона при двухосном сжатии. Госстрой ГССР. — Техника да Шрома. 1969, № 12.
133. Цитович Н. А. Механика грунтов. М., 1963.
134. Цитович Н. А. О незамерзающей воде в рыхлых горных породах. — Известия АН СССР, геологическая серия. 1947, № 3.
135. Цилосани З. Н. Усадка и ползучесть бетона. Тбилиси, 1963.
136. Цуринов А. И. Новое в глинах и глинистых растворах, применяемых в бурении на нефть. М., 1940.
137. Чернов А. И. О структурообразовании при схватывании цементного теста. — В сб.: Инженерно-физические исследования строительных материалов. Челябинск, 1976.
138. Чече А. А., Корзун С. И., Кулик И. И. Исследования прочности бетона при плоском напряженном состоянии «сжатие — растяжение». — В сб. трудов ИСиА Госстроя БССР./VII Всесоюзная конференция по бетону и железобетону. Минск, 1972.
139. Шейкин А. Е. Оленикова Н. И. Влияние тепловлажностной обработки и тонкости помола цемента на структуру и свойства цементного камня. — Труды Международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. М., 1968.
140. Шейкин А. Е. Метод прогнозирования предельной деформации ползучести бетона. — Бетон и железобетон, 1977, № 7.
141. Шестоперов С. В. Долговечность бетона. М., 1955.
142. Шрейнер Л. А. Физические основы механики горных пород. — М. — Л., Гостоптехиздат, 1950.
143. Штаерман Ю. Я. Центрифугированный бетон, Тифлис, 1933.
144. Штаерман Ю. Я. Виброактивация цемента. Тбилиси, 1957.
145. Эффективные разжижители бетонных смесей./Ф. М. Иванов, Ю. А. Саввина, В. Н. Гарбунов и др. — Бетон и железобетон, 1977, № 7.
146. Элбакидзе М. Г. Прессование и вибропрессование цементного теста, раствора и бетона. — Известия ТНИСГЭИ, 1971, т. 21.
147. Элбакидзе М. Г., Рамишвили Г. К. Некоторые вопросы физической природы ползучести бетона. — В сб.: НИИЖБ Госстроя СССР.
148. Юнг В. Н. Основы технологии вяжущих веществ. М., 1951.
149. Яшвили А. И. Новые приемы проектирования состава гидротехнического бетона. — В сб.: Бетон и железобетонные конструкции./ ТНИСГЭИ. Тбилиси, 1948.

150. **Ахвердов И. Н., Довнар Е. П.** Деформативна способност на бетона при цикличното му насыщение с вода и раствора от NaCl.—Строительство. София, 1968, № 4.
151. **Allen D.** Relaxation Methods. Mc. Grow-Hill. N. Y., 1954.
152. **Bielowski J., Chrabczynski G., Hladyniek W.** Formowanie elementów prefabrykowanych. W., 1974, Arcady.
153. **Czernin W.** — Zement—Kalk—Gips. 1958, № 9.
154. **Weymouth C.** A study of fine aggregate in a freshly mixed mortar and concretes. ASTM. 38, 1932, № 2.
155. **Hashin Z.** — Journ. of Applied Mechanics. Transactions of the ASME. v. 29, № 1, Ser. E, 1962.
156. **Hayden R.** Das Erstarren des Portlandzements, — Zement—Kalk—Gips. 1957, № 1.
157. **Johnson A., Norton F.** Amer. Ceram. Soc. 1941.
158. **Kühl G.** Chemie Zement. Br. 1952. B. III.
159. **Lawrence C.** The properties of cement paste compacted under high pressure. Cement and Concrete Association research report. Ln., 1969.
160. **L'Hermite R.** Französische Vorschungen über das Rütteln des Betons. Die Bautechnik. Br. 1959, H. 2.
161. **Neville A.** Creep of concrete as function of its cement paste content. Magazine of Concrete Research. 1964, № 46.
162. **Eyman K.** Verfahren zum messen des Abbinde—beginns von Portlandzement und Hüttenzementen mit elektrischen strom. Baustoff-industrie. 1962, № 6.
163. **Powers T.** The physical structure of Cement and Concrete. Cement and Lime Manufacture. v. 29, Mar. 1956, № 2.
164. **Slate F., Olsefski S.** Roys for study of Internal Structure and Micricracking of Concrete. ACIJ, 1963.
165. **Szuck G., Szabbory.** Akta techn. Academ. Sc. Hungarical. t. 22, f. 1—2, 1958.
166. **Roy D., Gonda G., Bobrowski A.** Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques. Cement and Concrete Research. 1972, n. 3.
167. **Roy D., Gonda G.** Porosity strength relation in cementations materials with very high strengths. — J. American Ceramics Soc., 1973, № 10.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
В в е д е н и е	3
Глава 1. Формирование структуры цементного геля	
1.1. Структура и силы связи в кристаллах	8
1.2. Микроструктура портландцементного клинкера	16
1.3. Структура воды	21
1.4. Явление адсорбции. Структура и свойства тонких пленок воды	31
1.5. Возникновение двойного электрического слоя	36
1.6. Водоудерживающая (адсорбционная) способность цемента	43
1.7. Контракция (стяжение) объема системы цемент — вода	57
Глава 2. Механические свойства цементного геля	
2.1. Реологическая модель цементного геля	71
2.2. Реологические параметры цементного геля	77
2.3. Псевдоразжижение (тиксотропия) цементного геля	97
2.4. Статическая и динамическая взвешивающая способность цементного геля	114
Глава 3. Динамика процесса уплотнения цементного геля	
3.1. Характеристики пористости и плотности цементного геля	123
3.2. Сжимаемость цементного геля	128
3.3. Зависимость между напряженным состоянием и характеристиками сжимаемости цементного геля	160
3.4. Кинетика фильтрации жидкости из цементного геля под давлением	156
3.5. Формуемость и уплотняемость цементного геля	173
Глава 4. Механизм коагуляционного упрочнения цементного геля	
4.1. Общие представления о возникновении новой фазы	182
4.2. Ионная электрическая проводимость цементного геля	190
4.3. Кинетика микроструктурных изменений при образовании новых фаз в цементном геле	199
4.4. Физическая сущность процесса схватывания цементного геля	208
4.5. Контракционное уплотнение цементного геля в процессе схватывания	220
Глава 5. Формирование кристаллогидратной структуры цементного камня	
5.1. Математическое описание физико-химических превращений при взаимодействии цемента с водой	225
5.2. Влияние дисперсности цемента на фазовые превращения	
5.3. Кинетика упрочнения кристаллогидратной структуры цементного камня	243
5.4. Твердение цементного геля, замороженного на стадии формирования коагуляционной структуры	258
	463

Глава 6. Физические свойства песка и щебня (гравия)

6.1. Гранулометрические характеристики песка и щебня (гравия)	264
6.2. Плотность упаковки шарообразных частиц в единице занимаемого объема	266
6.3. Строение (сложение) песка и щебня (гравия)	268
6.4. Плотность упаковки и пустотность смеси песка и щебня гравия	272
6.5. Взаимодействие зерен щебня (гравия) и песка с водой	280

Глава 7. Технологические параметры бетонной смеси

7.1. Строение зерен заполнителя и водопотребность бетонной смеси	288
7.2. Зависимость пластической подвижности бетонной смеси от строения заполнителей и структуры цементного геля	296
7.3. Формуемость и уплотняемость бетонной смеси	306

**Глава 8. Формование и уплотнение бетонной смеси
вибрированием**

8.1. Физическая сущность виброуплотнения бетонной смеси	316
8.2. Объемные деформации бетонной смеси при вибрационном воздействии	322
8.3. Влияние вибрирования на гидратацию цемента	333

Глава 9. Способы интенсификации процесса твердения бетона

9.1. Высокочастотное и повторное вибрирование	334
9.2. Обработка цементного геля в ультразвуковом и акустическом полях	348
9.3. Виброобработка разогретой бетонной смеси	355
9.4. Улучшение структуры бетона полимерами и комплексными химическими добавками	363

**Глава 10. Технологические особенности способов уплотнения
бетонной смеси с отжатием воды**

10.1. Влияние величины, времени приложения и продолжительности действия прессующего давления на прочность цементного камня	371
10.2. Технологические особенности вибропрессования бетонной смеси	377
10.3. Уплотнение бетонной смеси центрифугированием	383
10.4. Виброцентрифугирование бетонной смеси	392
10.5. Вакуумирование бетонной смеси	397

Глава 11. Физико-механические свойства бетона

11.1. Некоторые положения физической теории прочности цементного камня	403
11.2. Зависимость предела прочности бетона при сжатии от активности портландцемента	413
11.3. Трещиностойкость бетона	417
11.4. Прочность бетона	425
11.5. Зависимость модуля упругости бетона от его состава и упругих свойств заполнителя	434
11.6. Усадка и ползучесть бетона	440
С п и с о к л и т е р а т у р ы	456

И. И. Ахвердов

ОСНОВЫ ФИЗИКИ БЕТОНА

Москва
Стройиздат 1961